



**Pedro Infante Custódio**

Licenciado em Ciências de Engenharia Física

## **Desenvolvimento de heterojunções híbridas nanoestruturadas para aplicação em células solares**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Física**

**Orientador:** Professora Doutora Susana Isabel dos Santos  
Silva Sérgio Venceslau

**Co-orientador:** Professora Doutora Maria de Fátima Guerreiro  
de Silva Campos Raposo

Júri:

Presidente: Doutora Maria Isabel Simões Catarino

Arguente: Doutora Ana Maria de Matos Charas

Vogal: Doutora Susana Sérgio Venceslau



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Outubro 2016**



*Desenvolvimento de heterojunções híbridas nanoestruturadas para aplicação em células solares*

**Copyright © Pedro Infante Custódio, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa**

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar começo por agradecer à minha orientadora Prof<sup>a</sup> Susana Sérgio, pela oportunidade de trabalhar no seu grupo, por todo o apoio que me deu durante o decorrer deste projecto e por me estimular a melhorar constantemente não só os dispositivos desenvolvidos como também as minhas metodologias científicas.

Em segundo lugar gostaria de agradecer à minha Co-orientadora Prof<sup>a</sup> Maria de Fátima Raposo pela sua disponibilidade para discutir novas ideias e esclarecer qualquer dúvida que surgisse, foi também um prazer trabalhar na sua equipa.

Gostaria também de agradecer ao Prof<sup>o</sup> Paulo Ribeiro, pelas ideias sugeridas, apoio e pela sua boa disposição ao longo deste projecto.

À Doutora Quirina Ferreira pela ajuda na realização das medidas de microscopia de força atómica.

À Taís Félix por toda a ajuda nos ensaios de descarga de barreira dielétrica.

Agradeço também ao Juscelino e ao Faustino pela ajuda no desenvolvimento do suporte para os dispositivos e a correspondente caixa negra.

À minha família e amigos, principalmente à minha Mãe por me ter possibilitado esta experiência.

Quero também agradecer à Carolina, por todo o apoio, amor e motivação durante este processo.



A utilização de energia solar para produzir electricidade de forma eficaz, é um dos maiores desafios científicos da actualidade, devido a um aumento das necessidades energéticas e da procura de métodos de produção de energia sustentável. Isto resulta numa procura de novos materiais e arquitecturas de modo a otimizar a eficiência destes dispositivos. Neste trabalho foram produzidos dispositivos híbridos compostos por filmes finos orgânicos e inorgânicos, depositados sobre substratos de vidro com um filme de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) ou sobre substratos de vidro com eléctrodos interdigitados de ouro. As camadas orgânicas foram depositadas pelo método de derramamento e pela técnica camada por camada (LbL) clássica ou *spray*. A camada inorgânica foi depositada através da técnica de pulverização catódica (*sputtering*) e o eléctrodo de alumínio por evaporação térmica. Estes dispositivos foram caracterizados por espectrofotometria UV-Visível para observar o crescimento dos filmes, por microscopia de força atómica (AFM) para analisar a morfologia da superfície, por espectroscopia de impedância (IS) e medição das curvas I-V características para determinar as suas propriedades eléctricas. Verificou-se que o método LbL clássico leva à formação de agregados na superfície do substrato e que este método de deposição pode ser substituído pelo método de *spray* garantindo uma deposição homogénea. De modo, a melhorar a adsorção das camadas orgânicas aos substratos foram efectuados vários ensaios incluindo tratamento térmico e descarga de barreira dieléctrica. No entanto, verificou-se que para obter filmes homogéneos com um crescimento linear é necessário substituir o poli (cloreto de alilamina) (PAH) pelo poli(etilenimina) (PEI). O dispositivo final (FTO/PEI/GO/TiO<sub>2</sub>/Al) apresentou uma alteração significativa do seu comportamento ao interagir com luz, 45 horas após ter sido fabricado e exposto às condições atmosféricas, podendo isto ser justificado pela redução do óxido de grafeno (rGO). Foi possível ainda concluir que o dispositivo não só reage à luz como também que a combinação de materiais e técnicas utilizadas são adequadas para o fabricar.

---

**Palavras-chave:** Células solares híbridas, camada por camada, óxido de grafeno, PAH, PEI, filmes finos e TiO<sub>2</sub>





The use of solar energy to produce electricity efficiently is one of the greatest scientific challenges of our time, due to the increased energy needs and demand for sustainably energy production methods. This resulted in a search for new materials and architectures in order to optimize the efficiency of these devices. Therefore, in this work were produced hybrid devices composed of organic and inorganic thin films, deposited on fluorine doped tin oxide coated glass substrates (FTO) or on glass substrates with gold interdigitated electrodes. The organic layers were deposited by cast method and classic or *spray* layer by layer technique (LbL). The inorganic layer was deposited by sputtering and the aluminum electrode by thermal evaporation. To characterize these devices was used UV-Visible spectrophotometry to observe the films growth and atomic force microscopy (AFM) to analyze the surface morphology. Finally, the electrical measurements were performed by impedance spectroscopy (IS) and by measuring the I-V characteristic curves. It has been found that the classic LbL method leads to the formation of aggregates on the substrate surface and therefore this deposition method can be replaced by the spray layer by layer technique ensuring a homogeneous deposition. In order to improve the adsorption of the organic layers to the substrates were conducted various tests including thermal treatment and dielectric barrier discharge. However, it was found that to obtain uniform films with a linear growth is necessary to replace the poly (allylamine chloride) (PAH) by poly (ethylenimine) (PEI). The final device (FTO / PEI / GO / TiO<sub>2</sub> / Al) showed a significant change in the behavior when interacting with light, 45 hours after being manufactured and exposed to the atmospheric conditions. This effect can be explained by the reduction of graphene oxide (rGO), concluding that the device not only reacts to light but also that the combination of materials and techniques used for the manufacture were appropriate.

---

**Palavras-chave:** Hybrid solar cells, layer by layer, graphene oxide, PAH, PEI, thin films and TiO<sub>2</sub>



## Índice

Lista de Figuras .....	xiii
Lista de Tabelas.....	xvii
Lista de Abreviaturas .....	xix
Lista de Símbolos.....	xxi
Capítulo 1. Introdução.....	1
Capítulo 2. Revisão bibliográfica.....	3
2.1    Células solares orgânicas .....	3
2.2    Células solares híbridas.....	4
2.3    Funcionamento das células solares .....	6
2.3.1    Geração de excitação .....	6
2.3.2    Difusão de excitação.....	7
2.3.3    Dissociação de excitações.....	7
2.3.4    Transporte de carga para os eléctrodos .....	7
2.4    Arquitecturas das células solares.....	8
2.5    Polímeros.....	9
2.5.1    Polímeros conjugados .....	10
2.5.2    Polieletrólitos.....	10
2.6    Grafeno.....	11
2.6.1    Óxido de grafeno.....	11
2.7    Dióxido de Titânio .....	12
2.8    Dispositivo Proposto .....	13
Capítulo 3. Materiais e Procedimento experimental .....	15
3.1    Materiais.....	15
3.1.1    Óxido de grafeno.....	15
3.1.2    PAH.....	16
3.1.3    PEI.....	16
3.1.4    Substratos .....	17
3.2    Tratamento das superfícies dos substratos por descarga de barreira dieléctrica .....	18
3.3    Métodos de deposição de filmes finos .....	19
3.3.1    Deposição de filmes finos através da técnica camada por camada .....	19
3.3.2    Deposição de filmes finos através da técnica camada por camada por <i>spray</i> .....	20
3.3.3    Deposição de filmes finos de GO depositados por derramamento ( <i>cast</i> ).....	21
3.3.4    Deposição de filmes de TiO <sub>2</sub> por pulverização catódica DC .....	22

3.3.5 Deposição de eléctrodos de alumínio por evaporação térmica resistiva .....	25
3.4 Técnicas de caracterização .....	26
3.4.1 Espectrofotometria Ultravioleta - Visível .....	26
3.4.2 Microscopia óptica .....	27
3.4.3 Microscopia de força atómica .....	27
3.4.4 Medição do ângulo de contacto.....	29
3.6 Caracterização eléctrica.....	30
3.6.1 Espectroscopia de impedância.....	30
3.6.2 Curvas características corrente – tensão (I-V).....	31
Capítulo 4. Crescimento de filmes e análise morfológica.....	33
4.1 Crescimento de filmes de GO pela técnica camada por camada clássica .....	33
4.1.1 PAH/GO (10 <sup>-2</sup> M) .....	33
4.2 Preparação de filmes de GO pela técnica LbL <i>Spray</i> .....	39
4.2.1 PAH/GO (10 <sup>-2</sup> M) .....	39
4.2.2 PAH/GO (2×10 <sup>-2</sup> M) .....	45
4.2.3 PEI/GO (2×10 <sup>-2</sup> M) .....	50
4.3 Conclusões .....	52
Capítulo 5. Caracterização eléctrica.....	55
5.1 Análise por espectroscopia de impedância.....	55
5.2 Análise dos dispositivos desenvolvidos .....	57
5.3 Conclusões .....	61
Capítulo 6. Conclusões e Perspectivas futuras .....	63
6.1 Conclusões .....	63
6.2 Perspectivas futuras.....	65
7.3. Trabalhos no âmbito da Tese .....	65
Referências bibliográficas .....	67
Anexo I.....	73
Apêndice I.....	75

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1.</b> Representação esquemática do dispositivo fabricado por You et. al [adaptado de <sup>13</sup> ]	4
<b>Figura 2.2.</b> Estrutura do dispositivo produzido por Roland et. al [adaptado de <sup>16</sup> ]	5
<b>Figura 2.3.</b> Resumo esquemático do funcionamento das células solares híbridas	8
<b>Figura 2.4.</b> Esquema representativo das diferentes arquitecturas utilizadas nas células solares.	9
<b>Figura 2.5.</b> Representação esquemática de todas as etapas de fabricação e medição das curvas I-V dos dispositivos. Sendo (1) o substrato inicial de vidro com FTO; (2) substrato após ser retirada uma porção de FTO; (3) deposição da camada orgânica; (4) deposição da camada de TiO <sub>2</sub> ; (5) deposição do eléctrodo de alumínio e (6) medição das curvas I-V	13
<b>Figura 3.1.</b> Estrutura molecular do óxido de grafeno <sup>45</sup>	15
<b>Figura 3.2</b> Estrutura molecular do PAH <sup>46</sup>	16
<b>Figura 3.3</b> Estrutura molecular do PEI <sup>48</sup>	17
<b>Figura 3.4.</b> Substrato de vidro com FTO em a) e substrato de Quartzo em b)	17
<b>Figura 3.5.</b> Representação esquemática do sistema utilizado para a descarga de barreira dieléctrica	19
<b>Figura 3.6.</b> Representação esquemática do método camada por camada clássico [adaptado de <sup>57</sup> e <sup>58</sup> ]	20
<b>Figura 3.7.</b> Esquema do método camada por camada por <i>spray</i> [adaptado de <sup>57</sup> e <sup>58</sup> ]	21
<b>Figura 3.8.</b> Esquema do processo de pulverização catódica assistida por magnetron [adaptado de <sup>62</sup> ]	23
<b>Figura 3.9.</b> Imagem e esquema representativo da câmara utilizada para a deposição dos filmes por pulverização catódica	24
<b>Figura 3.10.</b> Máscara utilizada para a deposição do eléctrodo de alumínio	26
<b>Figura 3.11.</b> Representação esquemática do sistema de espectrofotometria UV-Vis	27
<b>Figura 3.12.</b> Representação esquemática de um sistema de AFM	28
<b>Figura 3.13.</b> Representação esquemática do ângulo de contacto	29
<b>Figura 3.14</b> Representação do circuito equivalente utilizado na análise por espectroscopia de impedância	30
<b>Figura 3.15</b> Esquema representativo da relação entre a impedância real e imaginária	30
<b>Figura 3.16</b> Montagem experimental do sistema e esquema do circuito implementado	32
<b>Figura 3.17</b> Porta-amostras desenvolvido para caracterizar electricamente os dispositivos	32

<b>Figura 4.1.</b> Curvas de absorvância para vários números de bicamadas (entre 0 e 10) de PAH/GO num substrato de quartzo, sendo o tempo de adsorção 60 segundos para o PAH em todas as amostras e 5, 15, 30 e 60 segundos no GO, correspondendo às figuras a), b), c) e d) respectivamente.....	34
<b>Figura 4.2.</b> Absorvância a 235 e 306 nm em função do número de bicamadas dos filmes de (PAH/GO) <sub>10</sub> para vários tempos de adsorção no GO, representado em a) e b), respectivamente e os declives correspondentes em função do tempo de adsorção a partir da quinta bicamada para os dois comprimentos de onda. ....	36
<b>Figura 4.3.</b> Curvas de absorvância em função do número de bicamadas de PAH/GO num substrato de vidro coberto com FTO, sendo o tempo de adsorção, 60 segundos para o PAH em todas as amostras e 5, 15, 30 e 60 segundos no GO, correspondendo às figuras a), b), c) e d) respectivamente.....	37
<b>Figura 4.4.</b> Absorvância a 380 nm em substratos de vidro com FTO em função do número de bicamadas para filmes de PAH/GO com vários tempos de adsorção no GO em a) e correspondentes declives em função do tempo de adsorção em b). ....	38
<b>Figura 4.5.</b> Estudo da absorvância em função do número de bicamadas dos filmes de PAH/GO num substrato de quartzo para diferentes distâncias do pulverizador, correspondendo a a), b) e c) às distâncias 4,5, 6 e 8 cm com 2 pulverizações de cada composto, respectivamente, d) e e) correspondem a 6 cm de distância do pulverizador, com 1 e 3 pulverizações de cada composto, respectivamente.....	40
<b>Figura 4.6.</b> Comparação entre vários parâmetros experimentais, sendo alterada a distância de pulverização para duas pulverizações por camada em a), uma pulverização por camada em c), variação do número de pulverizações por camada a 6 cm em b) e representação dos declives em função da distancia de pulverização correspondentes à figura 4.6 a) em d). ....	41
<b>Figura 4.7.</b> Espectro de absorvância dos filmes de PAH/GO depositados por <i>spray</i> sobre vidro com FTO .....	45
<b>Figura 4.8.</b> Curvas de absorvância dos filmes de PAH/GO depositados em substratos de vidro com FTO após tratamento térmico (400°C durante 4 horas) em a), substrato de vidro coberto com um filme de ITO em b), cast ( $2 \times 10^{-2}$ M) seguido de 10 bicamadas realizadas por spray em c), com secagem de azoto entre cada camada em d), substrato de vidro com filme de TiO <sub>2</sub> em e) e comparação do declives a 380 nm para os vários procedimentos experimentais em f) com 2 pulverizações de cada composto a 6 cm de distância do pulverizador.....	47

<b>Figura 4.9.</b> Curvas de absorvância após tratamentos por descarga de barreira dielétrica à superfície, sendo o filme de PAH/GO depositado logo após o tratamento em a). Os restantes filmes foram depositados após 48h de o substrato ter sido submetido ao tratamento. Em b), c) e d) a pressão na câmara durante a deposição foi de 120, 200 e 300 mbar, respectivamente e a duração do tratamento de 120, 10 e 60 segundos, respectivamente. Nos 3 ensaios a potência utilizada foi de 50 W .....	49
<b>Figura 4.10.</b> Absorvância dos filmes de PAH/GO em função do número de bicamadas, sendo a primeira camada realizada pelo método camada por camada clássico e as restantes pelo método camada por camada por <i>spray</i> com 3 minutos de adsorção em PEI e 1 minuto em GO em a) e 3 minutos em PEI e 4 pulverizações de GO em b).....	50
<b>Figura 4.11.</b> Variação da absorvância com o aumento do número de bicamadas do filme de (PEI/GO) <sub>20</sub> em função do comprimento de onda em a) e em função do número de bicamadas a 380 nm em b). .....	51
<b>Figura 4.12.</b> Curvas de absorvância em função do número de bicamadas de PEI/GO com 2 pulverizações de cada composto num substrato de vidro com FTO a 6 cm de distância do pulverizador para 100 bicamadas em a) e absorvância em função do número de bicamadas a 380 nm em b).. .....	52
<b>Figura 5.1</b> Impedância e ângulo de fase em função da frequência para substratos de vidro com eléctrodos interdigitados de ouro com filme de (PAH/GO) <sub>20</sub> em a), Tangente de perdas em função da frequência e valor absoluto da componente imaginária da impedância em função da componente real para a mesma amostra em b) e c), respectivamente.....	55
<b>Figura 5.2</b> a) Impedância em função da frequência para um dispositivo com um filme de (PEI/GO) <sub>5</sub> em substrato com eléctrodos interdigitados de ouro medido em dois dias diferentes em a), valor absoluto da componente imaginária da impedância em função da componente real em b), correspondente tangente de perdas em c) e análise da reprodutibilidade deste sistema em d).. .....	56
<b>Figura 5.3</b> Impedância e ângulo de fase em função da frequência para um filme de TiO <sub>2</sub> em substrato de vidro com eléctrodos interdigitados de ouro .....	57
<b>Figura 5.4.</b> Caracterização eléctrica para vários dispositivos com a arquitectura (FTO/PEI/GO/TiO <sub>2</sub> /Al) <sub>20</sub> sem interacção de radiação com o dispositivo em a) e com luz ambiente, luz forte e sem luz em b) .....	58
<b>Figura 5.5.</b> Curvas I-V correspondente a três medições do dispositivo com a arquitectura (FTO/PEI/GO/Al) <sub>100</sub> , tendo sido efectuado primeiro a medição sem luz e duas medições com luz proveniente da lâmpada de halógeno.....	58
<b>Figura 5.6.</b> Curvas I-V correspondentes a dispositivos com uma arquitectura (FTO/GO/Al) em a) e (FTO/GO/TiO <sub>2</sub> /Al) em b), tendo o filme de GO sido depositado por derramamento com concentração de $1.3 \times 10^{-1}$ M .....	59

<b>Figura 5.7.</b> Curvas I-V correspondentes a dispositivos com uma arquitectura (FTO/PEI/GO/Al) <sub>30</sub> com 3 medições consecutivas realizadas na seguinte ordem: sem luz, luz ambiente e luz forte, sendo as seguintes 5 medições realizadas após cerca de 17h de o dispositivo ter sido produzido em a) e representação logarítmica dos resultados anteriormente descritos em b).. .....	60
<b>Figura 5.8</b> Curvas I-V correspondentes a dispositivos com uma arquitectura (FTO/PEI/GO/TiO <sub>2</sub> /Al) <sub>30</sub> com 5 medições consecutivas com diferentes condições experimentais imediatamente após a produção do dispositivo em a) e 3 medições consecutivas do mesmo dispositivo realizadas após 21 e 45h em b) e c), respectivamente. ....	61



## Lista de Tabelas

<b>Tabela 3.1</b> Parâmetros utilizados na limpeza do alvo e deposição do filme .....	25
<b>Tabela 4.1.</b> Imagens obtidas a partir de microscopia óptica correspondentes aos filmes PAH/GO <sub>10</sub> num substrato de quartzo, com adsorção de 60 segundos para o PAH em todas as amostras e 5, 15, 30 e 60 segundos no GO. ....	35
<b>Tabela 4.2</b> Imagens obtidas a partir de microscopia óptica correspondentes aos filmes PAH/GO <sub>10</sub> num substrato de vidro com FTO, com adsorção de 60 segundos para o PAH em todas as amostras e 5, 15, 30 e 60 segundos no GO.....	38
<b>Tabela 4.3.</b> Declives referentes à comparação entre as várias distâncias de pulverização e o número de pulverizações por camada .....	42
<b>Tabela 4.4.</b> Imagens de AFM para diferentes filmes depositados por <i>spray</i> num substrato de quartzo.....	43
<b>Tabela 4.5.</b> Imagens de AFM para diferentes filmes depositados por <i>spray</i> num substrato de quartzo e alguns perfis.....	44
<b>Tabela 4.6.</b> Imagens correspondentes a filmes de (PAH/GO) <sub>20</sub> produzidos pela técnica de camada por camada por <i>spray</i> a partir de microscopia óptica.....	44
<b>Tabela 4.7.</b> Declives referentes às curvas de absorvância dos filmes de PAH/GO depositados em diferentes substratos e com diferentes procedimentos experimentais .....	48
<b>Tabela 4.8.</b> Ângulos de contacto retirados previamente aos tratamentos de descarga de barreira dielétrica .....	48
<b>Tabela 4.9.</b> Parâmetros experimentais referentes ao tratamento por plasma .....	48
<b>Tabela 4.10</b> Declives correspondentes aos diferentes tratamentos por descarga de barreira dielétrica a 380 nm .....	49
<b>Tabela 4.11.</b> Imagens correspondentes a 20 bicamadas de PEI/GO com e sem TiO <sub>2</sub> , sobre vidro com FTO fabricadas pela técnica de camada por camada por <i>spray</i> a partir de microscopia óptica.....	51
<b>Tabela 4.12.</b> Imagens correspondentes a 100 bicamadas de PEI/GO sobre vidro com FTO fabricadas pela técnica de camada por camada por <i>spray</i> obtidas a partir de microscopia óptica .....	52



## Lista de Abreviaturas

- ADN** – Ácido desoxirribonucleico
- AFM** – Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)
- AgNW** – Nanofios de prata
- a-Si:H** – silício hidrogenado amorfo
- AZO** – Óxido de zinco dopado com alumínio (*aluminum-doped zinc oxide*)
- CSO** – Células solares orgânicas
- CSH** – Células solares híbridas
- CuPc** – Ftalocianina de cobre
- CVD** – Deposição química a partir da fase vapor (*Chemical vapor deposition*)
- EI** – Espectroscopia de impedância
- FTO** – Óxido de Estanho dopado com Flúor
- GO** – Óxido de grafeno (*Graphene Oxide*)
- HOMO** – Orbital molecular ocupada de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*)
- ITO** – Óxido de Índio dopado com Estanho
- LbL** – Camada por camada (*Layer by Layer*)
- LUMO** – Orbital molecular desocupada de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
- MO** – Microscopia ótica
- P3HT:ICBA** – poli(3-hexiltiofeno) misturado com bisaduto indeno-C60
- P3OT** – poli(3-octiltiofeno)
- PA** – Poliacetileno
- PAA** – poli (ácido acrílico)
- PAH** – Poli-(cloreto de alilamina)
- PAH/GO** – Filmes LbL de PAH e GO
- PCPDTBT** – poli [2,6-(4,4-bis(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b;3,4-b']ditiofeno)-alt-4,7-(2,1,3-benzo-tiadiazole)]
- PDAC** – poli (cloreto de dimetildialilamônia)

**PDTP-DFBT:PCBM** – poli [2,7- (5,5-bis-(3,7-dimetil octilo) -5H-ditieno[3,2-b:2',3'-d] piran) alt-4,7-(5,6-difluoro-2,1,3-benzotiadiazole)] misturado com metanofulereo éster metílico do ácido 6,6- fenil- $C_{61}$  butírico

**PEI** – poli (etileno imina)

**PEDOT:PPS** – poli (3,4- etilenodioxítiofeno) dopado com poli (estirenosulfonado)

**PPV** – Poli-(p-fenileno vinileno)

**PMDPP3T** – poli [[2,5-bis (2- hexildecilo - 2,3,5,6-tetra-hidro-3,6-dioxopirrol [3,4 - c] pirrol-1,4-diil] - Alt [3 ', 3 "- dimetil -2, 2 ': 5',2 "-tertiofeno] - 5, 5 " - diil]

**PSS** – poli (estireno sulfonato de sódio)

**PV** – perileno tetracarboxílico

**PVS** – poli (ácido de vinilsulfônico)

**Ra** – Rugosidade média

**rGO** – GO reduzido

**Rrms** – Rugosidade quadrática média

**STM** – Microscópio de efeito de túnel (Scanning Tunneling Microscope)

**TiO<sub>2</sub>** – Dióxido de titânio

**UV-Vis** – Ultravioleta-Visível

## Lista de Símbolos

**A** – Absorvância

**C** – Concentração

**d** – Caminho percorrido pela radiação

**I -V** – Corrente em função da Tensão

**n** – Número de bicamadas

**$n \rightarrow \pi^*$**  – Transição eletrónica de uma orbital  $n$  para uma orbital  $\pi^*$

**$n_N \rightarrow 3sa$**  – Transição electrónica de pares de electrões no azoto para orbitais atómicas do azoto

**$\epsilon$**  – Absortividade molar

**$\theta$**  – Ângulo de fase

**$\delta$**  – Ângulo de perdas

**$\pi \rightarrow \pi^*$**  – Transição electrónica de uma orbital  $\pi$  para uma orbital  $\pi^*$

**Z** – Impedância

**Z'** – Componente real da impedância

**Z''** – Componente imaginária da impedância



## Capítulo 1. Introdução

A revolução industrial marcou o início de uma nova etapa tecnológica, caracterizada pela utilização de combustíveis fósseis e minerais como principal fonte de energia. Desde então vários estudos demonstram o impacto nocivo que estas formas de produção de energia têm para o planeta Terra, causando a depleção da camada de ozono e aumentando o aquecimento global. Actualmente, cerca de 80% das emissões de CO<sub>2</sub> são provenientes do sector energético, demonstrando assim a necessidade de desenvolver novas formas de gerar energia de modo sustentável e limpo. Neste sentido, surge o desenvolvimento de dispositivos capazes de gerar energia sem a necessidade de utilização de combustíveis fósseis como, por exemplo, as células solares, a biomassa, os aerogeradores, entre outros. No entanto, este tipo de tecnologia tem duas limitações inerentes, o preço dos materiais utilizados e a sua eficiência, levando à prevalência dos combustíveis fósseis. Apesar de tudo têm sido feitos grandes progressos nestes ramos tecnológicos tornando-se cada vez mais viável a sua utilização, sendo que 8% da energia gerada nos Estados Unidos da América é proveniente de fontes renováveis.<sup>1</sup>

Esta crescente procura por métodos alternativos para a produção de energia, levou ao desenvolvimento de novas arquitecturas, bem como à investigação de novos materiais de modo a aumentar a eficiência destes dispositivos. Um dos materiais que tem atraído cada vez mais a atenção dos investigadores é o grafeno e os seus derivados (óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO)). Estes materiais têm sido estudados extensivamente devido às suas propriedades eléctricas, mecânicas, ópticas e termodinâmicas, sendo actualmente utilizados em diversas aplicações tais como: células solares, combustíveis solares, baterias de iões de lítio, supercondensadores, entre outros. No caso particular das células solares, estes compostos foram utilizados como eléctrodos transparentes e não transparentes, nas camadas fotoactivas e nas camadas de transporte de electrões e lacunas.<sup>2</sup>

Tendo como base o progresso tecnológico adquirido nesta área durante as últimas décadas surgiram as células solares com heteroestruturas híbridas de modo a ultrapassar algumas desvantagens das células solares orgânicas, como por exemplo a baixa absorção óptica e a degradação dos compostos utilizados.

Neste projecto, pretende-se desenvolver dispositivos baseados em heterojunções híbridas nanoestruturadas para captação de energia solar. A arquitectura dos dispositivos desenvolvidos neste trabalho teve como base estudos realizados previamente no grupo de Plasmas e Aplicações e no grupo de Sistemas Moleculares Funcionais pertencentes ao CEFITEC, nomeadamente a dissertação (Assunção, 2016)<sup>3</sup>, onde foi estudado o comportamento de

dispositivos de filmes finos de PAH/GO. Esse estudo permitiu verificar que os filmes correspondentes à camada fotoactiva destes dispositivos apresentam baixa homogeneidade e elevada degradação quando expostos às condições atmosféricas, tornando assim necessário otimizar os métodos de deposição e os materiais utilizados.

Neste trabalho foi efectuado um estudo da adsorção dos filmes de PAH/GO, GO e PEI/GO em quartzo e vidro com filme de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), através das técnicas de camada por camada (LbL) clássica e por *spray*, tendo sido realizados vários ensaios com o propósito de alterar a morfologia dos substratos. Foi também depositada uma camada de TiO<sub>2</sub> sobre as camadas orgânicas, de modo a evitar a sua degradação ao interagir com a pressão atmosférica e aumentar a eficiência do dispositivo.

Esta dissertação encontra-se dividida em seis capítulos. No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica das células solares orgânicas e híbridas onde é feita uma contextualização histórica, bem como uma descrição dos seus mecanismos de funcionamento. Neste capítulo é ainda apresentado um resumo esquemático do dispositivo proposto. Os procedimentos experimentais e materiais utilizados na preparação dos dispositivos são descritos no capítulo 3. Os resultados da caracterização dos dispositivos efectuada através de microscopia de força atómica (AFM), microscopia óptica (MO) e espectrofotometria UV-visível são analisados no capítulo 4. No capítulo 5 é discutida a caracterização eléctrica dos dispositivos efectuada através de espectroscopia de impedância (EI) e da medição das curvas I-V características. Finalmente, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões finais do trabalho e as perspectivas futuras para este projecto.



## Capítulo 2. Revisão bibliográfica

A descoberta do efeito fotovoltaico por Becquerel em 1839<sup>4</sup> representa o início da utilização da radiação solar de modo a gerar electricidade, o que possibilitou o desenvolvimento das células solares utilizadas actualmente. Este efeito foi inicialmente estudado utilizando selénio no estado sólido durante a década de 70, do século XIX, sendo as primeiras células fotovoltaicas feitas a partir deste material.<sup>5</sup> Em meados do século XX foi desenvolvida por *Bell Telephone Laboratories* a primeira célula fotovoltaica de silício com uma eficiência de 6%, tendo este valor aumentado rapidamente até cerca de 10%.<sup>6,7</sup> Estes dispositivos de silício viriam a ser categorizados como a primeira geração de células fotovoltaicas, sendo possível actualmente obter eficiências superiores a 25%.<sup>8</sup> No entanto, os custos associados à produção deste tipo de dispositivos mantêm-se elevados, devido ao tempo necessário para produzir uma célula de silício, bem como o elevado custo inerente a este material.<sup>9</sup> Esta é a motivação por trás da segunda geração de células fotovoltaicas baseadas em filmes finos, visto que, podem ser utilizados os mais diversos materiais na camada fotoactiva, eliminando assim o silício. Além disso, como a espessura das células diminui drasticamente, torna-se possível uma maior rentabilização dos materiais utilizados, sendo possível hoje em dia eficiências próximas dos 29% em células fotovoltaicas de arsenieto de gálio.<sup>8,10</sup> Contudo, é necessário garantir uma grande qualidade da deposição dos filmes finos, uma vez que este factor pode aumentar as perdas devidas à recombinação dos pares electrão-lacuna.<sup>9</sup>

Apesar dos grandes avanços feitos nesta área científica, investigadores de todo o mundo continuam em busca de uma redução ainda maior do custo, relativo à produção destas células, bem como a optimização desta tecnologia através da utilização de diferentes arquitecturas e materiais. As células fotovoltaicas referidas anteriormente derivam maioritariamente de compostos inorgânicos e têm um limite teórico de eficiência de cerca de 33% segundo Shockley e Queisser<sup>11</sup>, visto que, a camada fotoactiva é uma junção p-n simples. Neste contexto, surgiu a terceira geração de células fotovoltaicas que inclui células sensibilizadas por corante, células solares orgânicas e células solares híbridas com diferentes configurações.<sup>12</sup>

### 2.1 Células solares orgânicas

O conceito inicial para as células solares orgânicas foi concebido em 1958 por Kearns e Calvin<sup>13</sup>, no entanto, a sua baixa eficiência não demonstrou o verdadeiro potencial deste tipo de dispositivos. Apenas várias décadas mais tarde foi desenvolvida uma célula solar orgânica utilizando uma heterojunção de bicamadas orgânicas, com ftalocianina de cobre (CuPc) e perileno tetracarboxílico (PV), possibilitando uma eficiência de 1%<sup>14</sup>. A partir deste momento

novas estruturas e materiais foram desenvolvidos possibilitando uma eficiência de 11%.<sup>8</sup> Há que salientar a possibilidade das células solares orgânicas puderem ser processadas através de soluções, bem como a baixas temperaturas, sendo estes alguns dos pontos mais vantajosos deste tipo de dispositivos, juntamente com o baixo custo associado à sua produção. Uma das desvantagens é a sua estabilidade, visto que, a interacção de oxigénio ou moléculas de água com a camada fotoactiva leva à degradação destes compostos resultando numa diminuição da sua eficiência. Desta forma, é necessário produzir os filmes numa câmara limpa, onde seja garantida uma atmosfera inerte e de seguida efectuar o encapsulamento do dispositivo.<sup>12</sup>

Através de uma arquitectura *tandem*, You et al 2013, conseguiram fabricar a primeira célula solar orgânica a ultrapassar os 10% de eficiência (cerca de 10.6%). A estrutura da célula está representada na figura 2.1 e tinha a seguinte configuração: Vidro / ITO / ZnO / poli(3-hexiltiofeno) dopado com bisaduto indeno-C60 (P3HT:ICBA) / poli (3,4- etilenodioxitiofeno) dopado com poli (estirenosulfonado) (PEDOT:PSS) / ZnO / poli [2,7- (5,5-bis-(3,7-dimetil octilo) -5H-ditieno[3,2-b:2',3'-d] piran) alt-4,7-(5,6-difluoro-2,1,3-benzotiadiazole)] dopado com metanofulereo éster metílico do ácido 6,6- fenil-C<sub>61</sub> butírico (PDTP-DFBT:PCBM) / MoO<sub>3</sub> / Ag. Neste dispositivo a camada fotoactiva da célula frontal é composta por P3HT:ICBA, a camada fotoactiva da célula posterior é composta por PDTP-DFBT:PCBM, o ZnO é utilizado como portador de electrões e o MoO<sub>3</sub>, bem como PEDOT:PSS, são portadores de lacunas.<sup>15</sup>

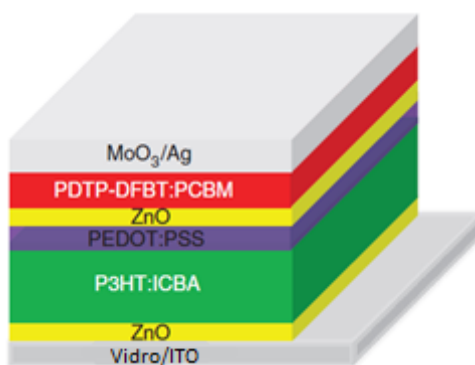


Figura 2.1. Representação esquemática do dispositivo fabricado por You et. al [adaptado de <sup>13</sup>]

## 2.2 Células solares híbridas

As células solares híbridas possuem uma arquitectura semelhante às células solares orgânicas, diferenciando-se principalmente pela utilização de compostos orgânicos e inorgânicos na camada fotoactiva. Este tipo de células surge devido à necessidade de complementar as células solares orgânicas, visto que, estas utilizam derivados do fulereno como material aceitador. Este material limita a eficiência total destas células como consequência da baixa absorção óptica das moléculas de fulereno, bem como a sua tendência para se agregar a altas temperaturas.<sup>16</sup>

Grande parte das células solares híbridas utilizam nanopartículas de materiais inorgânicos como aceitador, visto que, teoricamente é possível melhorar a performance destes dispositivos através de um controlo da morfologia destas nanopartículas. Desta forma, resulta numa melhoria da absorção da radiação solar, maior mobilidade electrónica e estabilidade ambiental, mantendo o baixo custo associado às células fotovoltaicas orgânicas.<sup>17</sup>

É importante referir que as partículas de semicondutores inorgânicos têm uma vantagem em relação aos dispositivos estritamente orgânicos, uma vez que as suas constantes dieléctricas são muito maiores que as dos orgânicos, permitindo que uma maior fracção de excitações se dissociem em cargas livres.<sup>12</sup>

Considerando as diferentes arquitecturas referidas anteriormente é possível salientar alguns resultados experimentais que demonstram o progresso deste tipo de dispositivos. Recentemente, foram obtidas células solares híbridas com uma eficiência de cerca de 11,7% utilizando uma estrutura *tandem* de junção tripla, representada na figura 2.2. A célula frontal é composta por silício hidrogenado amorfo (*Hydrogenated amorphous silicon*) (a-Si:H) dopado negativamente, depositado sobre óxido de zinco dopado com alumínio (*aluminum-doped zinc oxide*) (AZO); a junção central é composta a-Si:H dopado positivamente, permitindo a conexão eléctrica entre as duas camadas através de recombinação por efeito de túnel. A célula posterior é composta por uma camada de óxido de estanho dopado com índio (ITO) sobre o polímero transparente condutor PEDOT:PSS, que está coberto com o doador polimérico poli [[2,5-bis (2- hexildecilo - 2,3,5,6-tetra-hidro-3,6-dioxopirrol [3,4 - c] pirrol-1,4-diil) - Alt [3', 3'' - dimetil -2, 2': 5',2'' - tertiofeno] - 5, 5'' - diil] (PMDPP3T).<sup>18</sup>

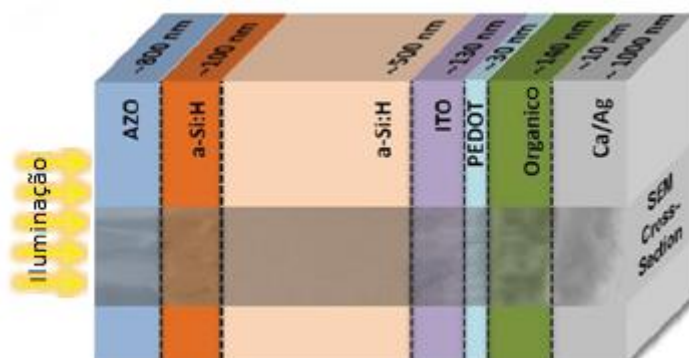


Figura 2.2. Estrutura do dispositivo produzido por Roland et. al [adaptado de <sup>16</sup>]

Xu et al. atingiu uma eficiência de 13,3 % em células solares híbridas, sendo este tipo de células constituída por um eléctrodo de PEDOT:PSS, a camada fotoactiva composta por nanofios de prata (AgNW) e óxido de grafeno (GO) organizados numa arquitectura de heterojunção e finalmente depositados num substrato de silício cristalino e o PEDOT:PSS sobre uma placa espessa de alumínio.<sup>19</sup>

Através de uma estrutura n-i foi possível obter uma célula solar híbrida (ITO /  $\text{TiO}_2$  / CdTe / poli-p-fenilenovinileno (PPV) /  $\text{MoO}_3$  / Au) com uma eficiência de 4,76%. A camada activa composta por CdTe:PPV encontra-se sobre uma camada de nano cristais de CdTe processados em solução aquosa.<sup>20</sup>

Yuan et al<sup>16</sup> obtiveram uma eficiência de 4.23% numa célula híbrida do tipo ITO / PEDOT:PSS / polímero:PbS / PbS / LiF / Al, sendo a heterojunção em *bulk* composta pelo polímero orgânico PDBT e por sulfeto de chumbo (PbS).

Outro tipo de células solares que tem recentemente chamado a atenção dos investigadores são as células de perovskite. A primeira célula solar sensibilizada por perovskite foi desenvolvida por Kojima et. al<sup>21</sup> em 2009, tendo a eficiência destes dispositivos aumentado ano após ano. No entanto, existem alguns desafios relativamente à optimização destes dispositivos, tais como: compreender o motivo pelo qual a recombinação dos electrões e lacunas é tão lenta, melhorar a estabilidade química (nomeadamente a protecção à água e oxigénio) e histerese.<sup>22</sup> Actualmente é possível obter uma eficiência superior a 20 % nas células solares híbridas de perovskite<sup>8</sup>. No entanto, o facto de os comprimentos de difusão dos pares electrão-lacuna não serem lineares, indicia que a optimização da eficiência poderá estar limitada neste tipo de células.<sup>23</sup>

## 2.3 Funcionamento das células solares

O processo de conversão de radiação solar em electricidade nas células solares híbridas ou orgânicas pode ser descrito em quatro passos<sup>24</sup>:

- 1) Geração de excitação;
- 2) Difusão do excitação;
- 3) Dissociação do excitação;
- 4) Transporte de carga para os eléctrodos;

Sendo que cada passo é crítico para optimizar a eficiência final do dispositivo.

### 2.3.1 Geração de excitação

Após a absorção de um fotão proveniente da radiação solar com energia superior à diferença entre os dois níveis de energia HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), um electrão é excitado da HOMO para a LUMO. Este processo é análogo à excitação de um electrão da banda de valência para a banda de condução nos semicondutores inorgânicos. Esta fotoexcitação leva a geração de pares electrão-lacuna designados de excitações.<sup>12,25</sup>

### **2.3.2 Difusão de excitão**

De seguida, os excitões vão ser difundidos até à interface doador-aceitador onde se podem dissociar gerando cargas negativas e positivas separadas, sendo que o comprimento da difusão do excitão é definido pela distância máxima que o excitão pode percorrer antes de decair via emissão radiativa ou não radiativa perdendo a sua energia.<sup>12,25</sup>

### **2.3.3 Dissociação de excitões**

De modo a separar os excitões, tem de ser definida uma interface doador-aceitador, que permita criar campos eléctricos locais, sendo estes formados devido a uma diferença da energia potencial entre o doador e o aceitador. Sabendo que esta dissociação excitónica ocorre na interface doador-aceitador é necessário que a organização destes materiais esteja bem definida, de modo a que o dispositivo tenha uma boa performance.<sup>12,25,26</sup>

### **2.3.4 Transporte de carga para os eléctrodos**

Após as cargas serem separadas é necessário transportá-las para os eléctrodos antes que os portadores de carga se recombinem, de modo a obter alta eficiência nas células solares. Portanto, é necessário que os materiais do doador e do aceitador tenham grande mobilidade, para que haja transporte dos portadores de carga. A existência de um gradiente de potenciais na junção doador-aceitador, determinado pela diferença da HOMO do doador e a banda de condução do aceitador, ou LUMO do aceitador, caso nos estejamos a referir a uma célula solar orgânica, determina o máximo da tensão de circuito aberto e propõe o movimento dos portadores de carga. Finalmente, um campo eléctrico externo pode ser formado devido a contactos assimétricos, onde um metal com baixa função de trabalho é utilizado para colectar os electrões e um metal com alta função de trabalho para colectar as lacunas, sendo as lacunas encaminhadas para o ânodo e os electrões para o cátodo.<sup>12,25</sup> Estes processos estão esquematizados na figura 2.3, sendo a) a geração do excitão e a sua difusão até à interface doador-aceitador, b) a dissociação do excitão em portadores de cargas livres, c) a transferência dos portadores de carga para a interface camada fotoactiva-eléctrodo e finalmente d) demonstra a colecção dos portadores de carga pelos eléctrodos.

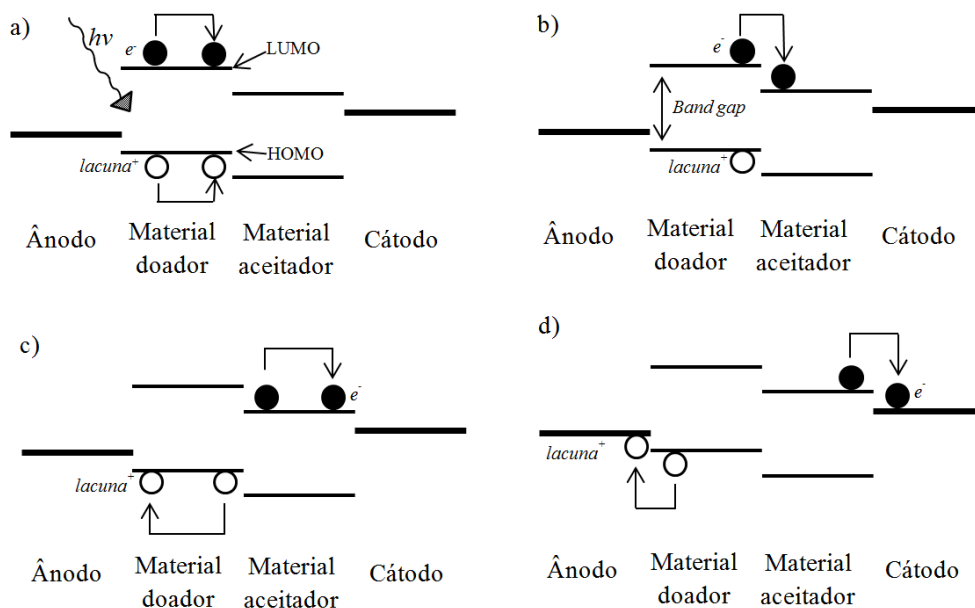


Figura 2.3. Resumo esquemático do funcionamento das células solares híbridas

## 2.4 Arquitecturas das células solares

Tipicamente as células fotovoltaicas são compostas por 2 eléctrodos, uma camada fotoactiva e um substrato. Os eléctrodos são responsáveis pela colecção dos electrões e lacunas, a camada fotoactiva que tem como função a absorção da radiação solar, geração de excitões e o transporte dos portadores de carga para os eléctrodos. Finalmente, o substrato confere a integridade física da célula.<sup>24</sup> Há que notar que algumas células solares também possuem camadas de transporte dos portadores de carga localizadas entre os eléctrodos e a camada fotoactiva, evitando a recombinação dos electrões e lacunas com o material da camada fotoactiva.<sup>12</sup> Existem 3 tipos diferentes de arquitecturas utilizadas no fabrico da camada fotoactiva, sendo estas, a heterojunção de bicamada, a heterojunção em *bulk* e a heterojunção interdigitada, representadas na figura 2.4 como a, b e c, respectivamente.<sup>24</sup>

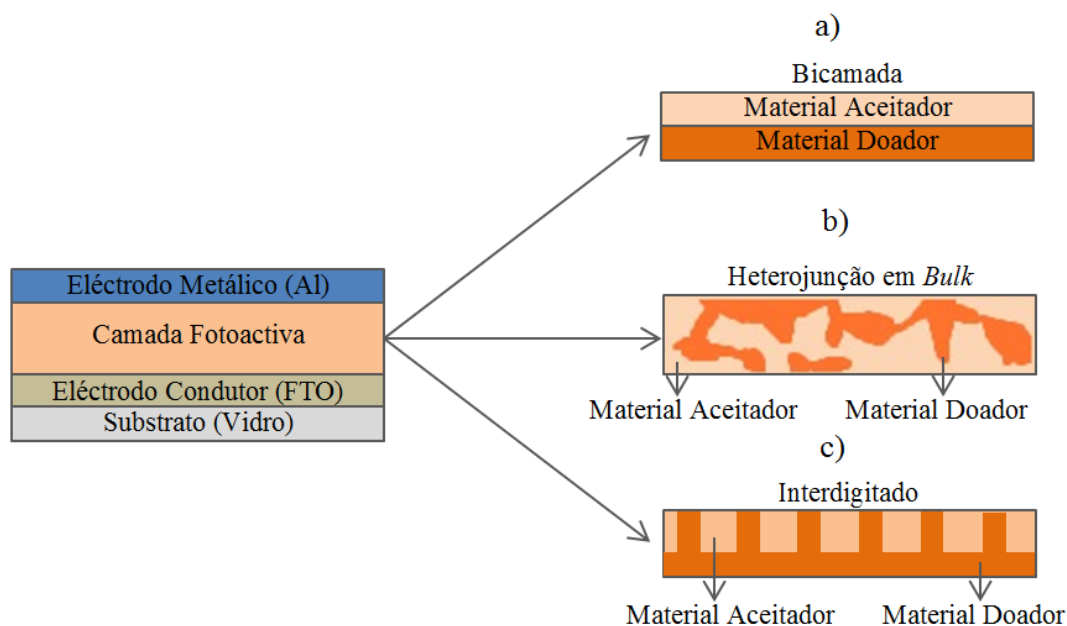


Figura 2.4. Esquema representativo das diferentes arquitecturas utilizadas nas células solares

A heterojunção de bicamada é composta por duas camadas de materiais distintos, sendo um deles o aceitador e o outro o doador. A heterojunção em *bulk* utiliza o mesmo princípio, no entanto, o doador e o aceitador interpenetram-se aumentando assim o número de excitações que atingem a interface, resultando num aumento da eficiência. A heterojunção interdigitada pode ser considerada como a configuração ideal, visto que, a distância de difusão do excitão é superior ou igual ao percurso que este tem de percorrer até à interface, independentemente da zona onde o excitão é formado.<sup>24</sup>

No entanto, a limitação teórica da eficiência das células solares de junção simples apresentadas anteriormente, levou ao desenvolvimento da arquitectura de células solares designadas por *tandem*. Estes dispositivos são compostos por várias células solares empilhadas, de modo a puderem colectar grande parte da radiação solar, devido às diferentes energias de hiato óptico (*band gaps*) de cada célula, aumentando assim drasticamente a eficiência.<sup>27</sup>

## 2.5 Polímeros

Um polímero é uma macromolécula composta por uma longa cadeia de monómeros, formada através de um processo designado por polimerização. Estas moléculas são fundamentais para a vida na Terra estando presentes em praticamente tudo à nossa volta, desde as fibras que compõem a nossa roupa, até aos componentes fundamentais para a nossa existência como, por exemplo, o ADN (Ácido desoxirribonucleico) e proteínas. Os polímeros apresentam propriedades físicas e químicas particularmente interessantes como, por exemplo, a flexibilidade de alguns polímeros em oposição à rigidez de outros.<sup>28</sup> Esta grande versatilidade das suas características físicas, químicas, bem como a facilidade de estes materiais serem processados a

um baixo custo, leva a que a sua utilização em áreas tecnológicas seja cada vez mais predominante.<sup>29,30</sup>

### 2.5.1 Polímeros conjugados

Os polímeros conjugados são essencialmente polímeros orgânicos com propriedades ópticas e eléctricas distintas dos restantes polímeros, tal como a condução de electricidade, tornando-os particularmente interessantes na indústria de dispositivos electrónicos. Estas características devem-se ao facto de existirem electrões de valência com ligações  $\pi$  deslocalizadas. Outra propriedade relevante destes materiais é a sua capacidade de permutar entre a sua forma condutora e isolante de modo reversível, sendo assim análogo ao funcionamento de um semiconductor inorgânico.<sup>31,32</sup>

Alguns destes polímeros utilizados frequentemente nas células solares orgânicas e híbridas são o PEDOT:PPS, o PCPDTBT (poli [2,6-(4,4-bis(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b;3,4-b']ditiofeno)-alt-4,7-(2,1,3-benzo-tiadiazole), o P3HT, poli(3-octiltiofeno) (P3OT) e o PPV, entre outros.<sup>24</sup>

### 2.5.2 Polieletrólitos

Os polieletrólitos são macromoléculas que contêm grupos iónicos dissociados. Quando os polieletrólitos são solubilizados, dissociam-se em poli-íões e contra-íões de carga oposta, gerando assim um campo eléctrico entre estes. Esta interacção electrostática entre os poli-íões e os contra-íões é responsável pelas propriedades características dos polieletrólitos.<sup>33</sup> Os polieletrólitos podem ser descritos como polímeros carregados electricamente, promovendo assim fortes interacções electrostáticas entre polieletrólitos com cargas opostas e consequentemente, possibilitando a produção de filmes finos sobre um substrato carregado, através da deposição alternada de polieletrólitos com cargas opostas.

Estes materiais são regularmente utilizados em aplicações médicas, fabrico de papel, separação de minerais, indústria cosmética e farmacêutica, entre outros. Os ácidos nucleicos que constituem o ADN, proteínas e polissacarídeos são alguns exemplos de polieletrólitos presentes no meio biológico.<sup>34,35</sup> Na deposição de filmes finos são geralmente utilizados como policatiões o PAH (poli (cloreto de alilamina)), o PDAC (poli (cloreto de dimetildialilamónia)) e o PEI (poli (etileno imina)) e como polianiões o PAA (poli (ácido acrílico)), o PVS (poli (ácido de vinilsulfónico)) e o PSS (poli (estireno sulfonato de sódio)).<sup>36</sup>



## 2.6 Grafeno

A descoberta do grafeno ocorreu após ter sido isolada pela primeira vez uma monocamada de grafite, despertando o interesse da comunidade científica em todo o mundo. O grafeno é composto por átomos de carbono, ligados através de hibridizações  $sp^2$ , extremamente compactados e organizados numa estrutura cristalina hexagonal. Este material pode ser empilhado, de modo, a criar grafite, enrolado formando nanotubos ou torcido originando fulerenos.<sup>37</sup>

O grafeno demonstra algumas propriedades notáveis como, por exemplo, grande condutividade térmica, hidrofobia e transmitância óptica, velocidade de transporte e densidade de corrente à escala nanométrica, sendo o material com menor resistividade à temperatura ambiente conhecido até ao momento. Devido a estas características, o grafeno revela-se como um forte candidato para o desenvolvimento tecnológico, particularmente nos campos da electrónica e óptica.<sup>38</sup> Existem essencialmente duas abordagens para sintetizar grafeno, sendo estas classificadas como *bottom-up* e *top-down*. No primeiro caso, os átomos de carbono são condensados até obter folhas de grafeno através de vias químicas como, por exemplo, crescimento epitaxial, deposição química a partir da fase vapor (*Chemical vapor deposition* do inglês, *CVD*) e processamento através de soluções. A outra abordagem, classificada como *top-down*, é caracterizada pela extracção de grafeno a partir de um bloco de grafite. É possível obter amostras com uma espessura entre 1 e 100 nanómetros, para ambas.<sup>39</sup>

### 2.6.1 Óxido de grafeno

À semelhança do grafeno, o óxido de grafeno (GO) pode ser descrito como uma monocamada de óxido de grafite, que contém carbono, hidrogénio e oxigénio em diferentes razões estequiométricas. Existem vários métodos para sintetizar óxido de grafite, no entanto, este composto é geralmente obtido através do método de Hummers, visto que, este procedimento não envolve a libertação de dióxido de cloro, que é um composto altamente tóxico e inflamável. Após a fabricação do óxido de grafite, o óxido de grafeno pode ser extraído através de esfoliação mecânica ou térmica. A esfoliação mecânica consiste na sonificação de óxido de grafite num meio polar como, por exemplo, a água, juntamente com agitação mecânica, evitando assim danos nas moléculas de óxido de grafeno. No caso da esfoliação térmica o óxido de grafite é deflagrado, de modo a promover a sua separação em várias camadas. Isto acontece porque os grupos funcionais ligados à estrutura de carbono que contém oxigénio, evaporam, originando um aumento da pressão entre as camadas do óxido de grafite superando assim as forças Van Der Waals e que consecutivamente leva à sua separação originando óxido de grafeno.<sup>40</sup>

O óxido de grafeno é um isolante eléctrico, tem uma resistência superficial de aproximadamente  $10^{12} \Omega \cdot \text{m}^{-2}$ , devido a defeitos de lacuna e à disrupção das vias de conjugação de electrões  $\pi$  através de ligações  $\text{sp}^3$  (C-O). Outra característica do GO é a possibilidade de aumentar a sua energia de hiato óptico até 3.1 eV, sendo este ajuste possível devido ao aumento das ligações  $\text{sp}^3$  (C-O) e consecutivamente a remoção dos electrões  $\pi$ . Esta propriedade permite que o GO altere o seu comportamento de isolante eléctrico, para semiconductor e ainda para um semi-metal semelhante ao grafeno, através da sua redução ou restauração das ligações  $\text{sp}^2$  (C-C). Este material apresenta também um módulo de young de cerca de 207.6 GPa. Todas estas características tornam este material particularmente relevante no desenvolvimento de dispositivos electrónicos e optoelectrónicos como, por exemplo, as células solares.<sup>41</sup>

## 2.7 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um óxido metálico semiconductor, que existe em três formas cristalinas distintas, sendo estas: rutilo, anatase e brookite. A produção industrial deste composto teve início em 1918 na Noruega, Estados Unidos e Alemanha com o propósito principal de converter ilmenite em ferro ou numa liga de titânio com ferro.

Os filmes finos de dióxido de titânio têm sido amplamente estudados devido ao seu potencial em diversas aplicações, tais como, fotocatalise, células solares, sensores e electrocromismo, revestimentos antibactérias, entre outros.<sup>42</sup> Em grande parte das aplicações referidas anteriormente é utilizado dióxido de titânio na fase anatase, devido à sua estabilidade a baixas temperaturas e elevada fotoactividade comparativamente com as restantes fases cristalinas. No entanto, a energia de hiato óptico deste composto nesta fase é de 3.2 eV, sendo assim necessária radiação ultravioleta para gerar pares electrão-lacuna. Isto é particularmente relevante nas aplicações que envolvem fotocatalise, visto que, dependem da interacção da radiação solar com a superfície do filme.<sup>43,44</sup>

A deposição de filmes deste composto pode ser efectuada através de várias técnicas como, por exemplo, o método de sol-gel, técnicas de feixe de iões, deposição química a partir da fase de vapor e pulverização catódica. O método de pulverização catódica é particularmente vantajoso, visto que, permite controlar as características morfológicas do filme através de um ajuste da pressão na câmara, temperatura do substrato, potência aplicada ao cátodo, entre outros parâmetros de deposição.<sup>44</sup>

## 2.8 Dispositivo Proposto

O dispositivo desenvolvido neste trabalho teve como base outras dissertações efectuadas no âmbito da captação e conversão de radiação solar em corrente eléctrica no grupo de Sistemas Moleculares Funcionais e no grupo de Plasmas e Aplicações do CEFITEC.

Na elaboração deste dispositivo foi utilizada uma arquitectura de bicamada, sendo a camada orgânica composta por dois materiais (um policatião e um polianião) organizados de forma semelhante a uma heterojunção em *bulk*, depositados através do método camada por camada sobre um substrato de vidro com um filme de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e a camada inorgânica foi depositada por *sputtering* sobre a camada orgânica. Para finalizar o dispositivo depositou-se sobre a camada inorgânica um eléctrodo de alumínio por evaporação térmica.

De modo a sintetizar todo o processo de fabricação destes dispositivos e consecutiva medição das curvas I-V, foi representado na figura 2.5 um esquema representativo de todas estas etapas. O primeiro passo para fabricar estes dispositivos consiste na limpeza dos substratos de vidro com FTO, estando este apresentado na figura 2.5 (1). De seguida é retirada uma porção do filme de FTO (2). Posteriormente é depositada a camada orgânica (3) e a camada inorgânica de  $\text{TiO}_2$  (4). De modo, a finalizar o dispositivo é depositado o eléctrodo de alumínio (5). Finalmente, é retirada uma porção da camada orgânica e inorgânica para permitir o contacto dos eléctrodos com o circuito e é efectuada a medição das curvas I-V características deste dispositivo tal como representado em (6). Este processo de fabrico dos dispositivos será descrito ao longo do capítulo 3 com maior detalhe.

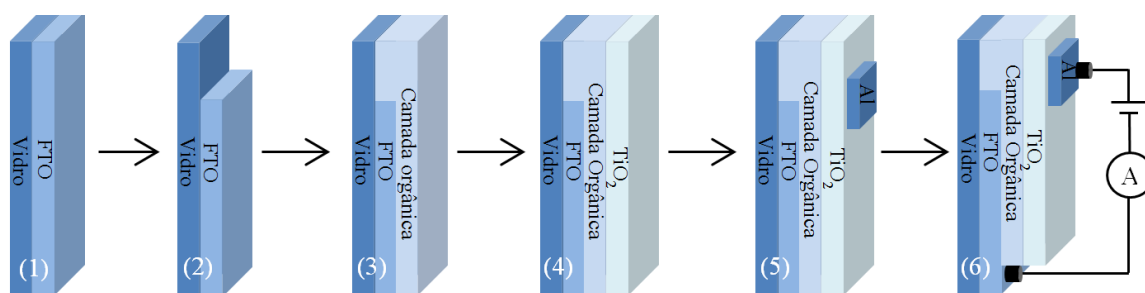


Figura 2.5. Representação esquemática de todas as etapas de fabricação e medição das curvas I-V dos dispositivos. Sendo (1) o substrato inicial de vidro com FTO; (2) substrato após ser retirada uma porção de FTO; (3) deposição da camada orgânica; (4) deposição da camada de  $\text{TiO}_2$ ; (5) deposição do eléctrodo de alumínio e (6) medição das curvas I-V



## Capítulo 3. Materiais e Procedimento experimental

Neste capítulo são descritos os métodos e os materiais utilizados na deposição dos filmes finos correspondentes à camada fotoactiva orgânica, inorgânica e ao eléctrodo. São também descritas as técnicas utilizadas para caracterizar os dispositivos.

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi adquirido à empresa *Sigma Aldrich*, tem um índice de refacção de 1.33 e uma densidade de  $0.981 \text{ g.mL}^{-1}$  a uma temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ . Esta solução está classificada pelo regulamento (CE) pelo No. 1907/2006. Apesar deste composto não ser considerado uma mistura perigosa, o seu manuseamento requer a utilização de protecção ocular, luvas e bata de laboratório evitando assim o contacto directo com a pele. A ficha de segurança deste composto encontra-se no anexo I.A.

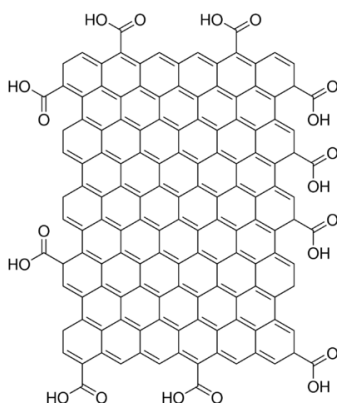


Figura 3.1. Estrutura molecular do óxido de grafeno <sup>1</sup>

A concentração da solução de GO utilizada neste trabalho é de  $2 \text{ mg.mL}^{-1}$  e encontra-se disperso em  $\text{H}_2\text{O}$ , estando a estrutura molecular do composto utilizado apresentada na figura 3.1. A partir da figura 3.1 foi possível calcular a massa do óxido de grafeno, tendo em conta que este composto tem 20 átomos de oxigénio, 140 de carbono e 37 de hidrogénio, perfazendo assim uma massa de cerca de 2037 u.

<sup>1</sup> Aldrich, S. Graphene oxide molecular structure. at <[http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure1/075/a\\_\\_\\_\\_796034.eps/\\_jcr\\_content/renditions/a\\_\\_\\_\\_796034-large.png](http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure1/075/a____796034.eps/_jcr_content/renditions/a____796034-large.png)>

### 3.1.2 PAH

O poli (cloreto de alilamina) (PAH; peso molecular médio  $M_w = 50\,000\text{--}65\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ), é um polielectrólito catiónico cujo os monómeros da cadeia polimérica são compostos por um ião  $\text{NH}_3^+$  ligado a um contraíão  $\text{Cl}^-$ , estando a estrutura do PAH representada na figura 3.2.

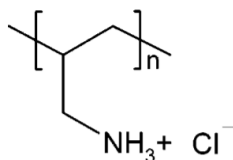


Figura 3.2 Estrutura molecular do PAH <sup>45</sup>

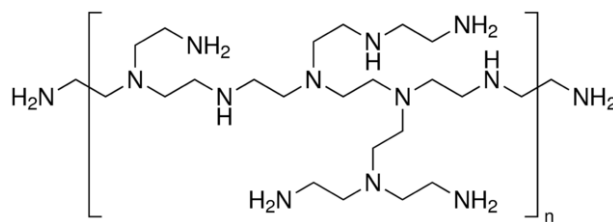
Segundo Duarte et. al<sup>46</sup> este composto apresenta duas bandas de absorção, uma destas encontra-se a um comprimento de onda de 172.9 nm e deve-se a transições electrónicas  $n_N\text{--}3p_a$ , a outra banda situa-se a 203.8 nm e corresponde a transições  $n_N\text{--}3s_a$ .

O PAH utilizado neste projecto foi adquirido à empresa *Sigma Aldrich*, segundo a ficha de segurança (anexo I.B), este composto pode provocar reacções alérgicas em contacto com a pele e é nocivo por ingestão, sendo necessário a utilização de luvas, bata e óculos durante o seu manuseamento.

### 3.1.3 PEI

A poli(etilenimina) (PEI; peso molecular  $M_w = 750\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ), é um polímero catiónico com uma densidade de carga dependente do pH. A solução utilizada está dissolvida numa solução aquosa com uma razão peso/volume de 50 %, ou seja, contém 50 g de PEI por cada 100 g de solução. A massa correspondente a um monómero de PEI foi calculada a partir da figura 3.3, que possui 24 átomos de carbono, 63 de hidrogénio e 13 de azoto perfazendo assim uma massa de aproximadamente 533 u.

Este composto foi adquirido à empresa *Sigma Aldrich*, sendo a sua ingestão nociva, bem como é tóxico para organismos subaquáticos tornando-se particularmente importante evitar a sua libertação para o meio ambiente. A ficha de segurança deste composto encontra-se no anexo I.C.

Figura 3.3 Estrutura molecular do PEI <sup>2</sup>

### 3.1.4 Substratos

Foram utilizados vários substratos durante a realização deste trabalho, consoante a técnica de deposição e análise pretendidas. Na análise feita a partir de espectrofotometria UV-Vis foram principalmente utilizados substratos de quartzo e de vidro com um filme de FTO. Os substratos de quartzo permitem estudar as bandas de absorção dos compostos adsorvidos até um comprimento de onda de 190 nm, enquanto que o vidro com FTO está limitado a cerca de 315 nm. Os substratos de quartzo foram imersos em solução “piranha” com uma razão de 7 partes de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para 3 de peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), sendo de seguida lavados abundantemente com água ultra-pura (*Milli-Q* da *Millipore Corporation*, resistividade de 18.2 MΩ.cm a 25 °C), de modo a remover quaisquer contaminações orgânicas presentes nestes substratos. O substrato de vidro com FTO foi adquirido à empresa *Solaronix*, tendo sido cortado posteriormente com as dimensões desejadas (35 mm x 14 mm). Ambos os substratos estão apresentados na figura 3.4.

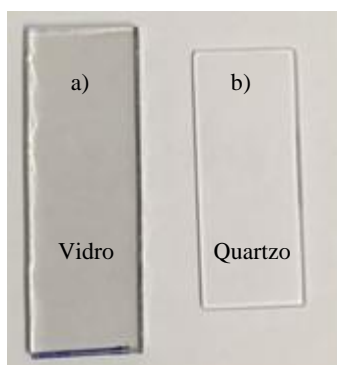


Figura 3.4. Substrato de vidro com FTO em a) e substrato de Quartzo em b)

Foram também realizados alguns testes de adsorção em substratos de vidro com filme de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e óxido de índio dopado com estanho (ITO), de modo a comparar o crescimento dos filmes de (PAH/GO) e (PEI/GO) através da técnica camada por camada por *spray*. Relativamente à caracterização eléctrica por espectroscopia de impedância, foram

<sup>2</sup> Aldrich, S. PEI molecular structure. at < [http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure5/036/mfcd00084427.eps/\\_jcr\\_content/renditions/mfcd00084427-large.png](http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure5/036/mfcd00084427.eps/_jcr_content/renditions/mfcd00084427-large.png) >

utilizados substratos de vidro com eléctrodos interdigitados de ouro. As células solares finais, para as quais foram efectuadas as medições das curvas I-V, foram fabricadas sobre substratos de vidro com FTO.

Antes da lavagem dos substratos de vidro com FTO, foi removida uma porção do filme de FTO (cerca de 10 mm x 14 mm) através de uma solução de zinco (Zn) em ácido clorídrico (HCl) durante 24 horas, evitando assim que os eléctrodos estejam em contacto. Todos os substratos foram lavados previamente à deposição dos filmes com isopropanol e água ultra-pura, sendo de seguida secos com um jacto de azoto, de modo a carregar negativamente a superfície do substrato e facilitar a adsorção da camada orgânica, excepto quando indicado.

### **3.2 Tratamento das superfícies dos substratos por descarga de barreira dieléctrica**

As descargas de barreira dieléctrica foram inicialmente estudadas por Siemens et. al<sup>47</sup> com o objectivo de produzir ozono através de um sistema, no qual um fluxo de oxigénio passava por uma abertura anular situada entre dois tubos coaxiais de vidro, onde estava aplicado um campo eléctrico alternado formando assim uma descarga de barreira dieléctrica. Ao longo do tempo a investigação neste campo demonstrou que este tipo de descarga pode também ser utilizado para modificar superfícies, excitação de lasers de dióxido de carbono, deposições químicas em fase gasosa por plasma, entre outros. O motivo pelo qual se utiliza corrente alternada neste processo, advém de a barreira dieléctrica não permitir a passagem de corrente contínua. Tendo em conta que a corrente que percorre o material dieléctrico depende da sua espessura, constante dieléctrica e tensão aplicada, é necessário garantir que o campo eléctrico formado na zona de descarga é suficientemente alto para ocorrer a disrupção do gás, formando-se plasma na zona de descarga.<sup>48</sup>

Neste trabalho foram modificadas as superfícies de substratos de vidro com FTO com o objectivo de alterar a sua rugosidade, de modo a verificar se este procedimento promove a adsorção dos filmes de PAH/GO nos substratos. Durante os vários ensaios foi alterado o tempo de exposição do substrato à descarga de barreira dieléctrica e à pressão da câmara. Na figura 3.5 está representado um esquema do sistema utilizado para efectuar este processo, sendo os substratos colocados na zona de descarga.



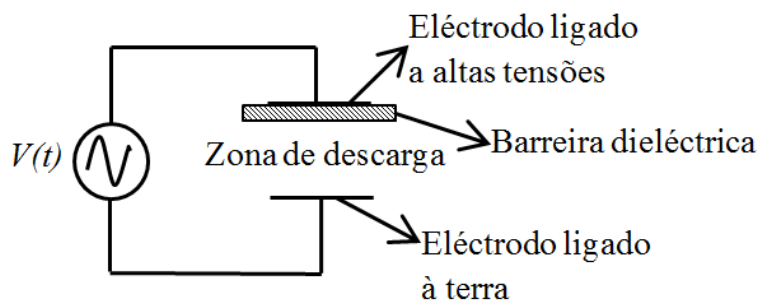


Figura 3.5. Representação esquemática do sistema utilizado para a descarga de barreira dielétrica

### 3.3 Métodos de deposição de filmes finos

#### 3.3.1 Deposição de filmes finos através da técnica camada por camada

A técnica LbL foi inicialmente desenvolvida por Iler et. al.<sup>49</sup> em 1966, utilizando compostos inorgânicos com cargas opostas, depositados alternadamente sobre um substrato de vidro, formando assim um filme uniforme com espessura controlada. Em 1992, Decher et. al.<sup>50</sup> propôs a utilização de polieletrólitos na formação destes filmes, demonstrando a flexibilidade desta técnica para diferentes tipos de materiais. Tal como foi referido anteriormente, a formação das bicamadas através da técnica LbL é geralmente obtida devido à interacção electrostática entre diferentes compostos com cargas opostas. No entanto, também é possível que ocorra a formação de filmes automontados devido a ligações de hidrogénio, interacções hidrofóbicas e forças Van der Waals, alterando morfologicamente os filmes.<sup>35,51–53</sup> Classicamente esta técnica consiste em mergulhar um substrato previamente hidrofiliado (carregado negativamente), numa solução contendo o policatião, formando assim a primeira camada. De seguida, o substrato é lavado com água ultra-pura, de modo a remover o excesso de material não adsorvido. Finalmente, o substrato já com uma camada adsorvida é imerso na solução que contém o polianião, seguido de uma lavagem e secagem com jacto de azoto, perfazendo assim uma bicamada.<sup>54</sup> Este procedimento representado na figura 3.6 é repetido o número de vezes necessárias até obter o número de bicamadas desejado.

As vantagens apresentadas por este método de deposição de filmes finos comparativamente com outros métodos são: a simplicidade dos procedimentos utilizados, tendo em conta que não requer equipamento sofisticado, nem é necessário utilizar reacções químicas complexas, baixo custo, facilidade de deposição independentemente da forma e tamanho do substrato, controlo da espessura do filme e dos materiais utilizados.<sup>50,55</sup>

Neste trabalho foram depositados filmes de PAH/GO através da técnica de LbL clássica sobre substratos de quartzo e vidro com FTO, utilizando o procedimento experimental descrito anteriormente, de modo a caracterizar o crescimento destes filmes a partir desta técnica para

diferentes tempos de adsorção na solução de GO. As soluções de PAH e GO foram preparadas com uma concentração de  $10^{-2}$  M num balão volumétrico de 25 mL, tendo sido dissolvidas 0,0234 g de PAH em água ultra-pura até perfazer 25 mL. No caso do GO foram retirados 2 mL da solução de GO puro e dissolvidos em água ultra-pura até atingir 25 mL.

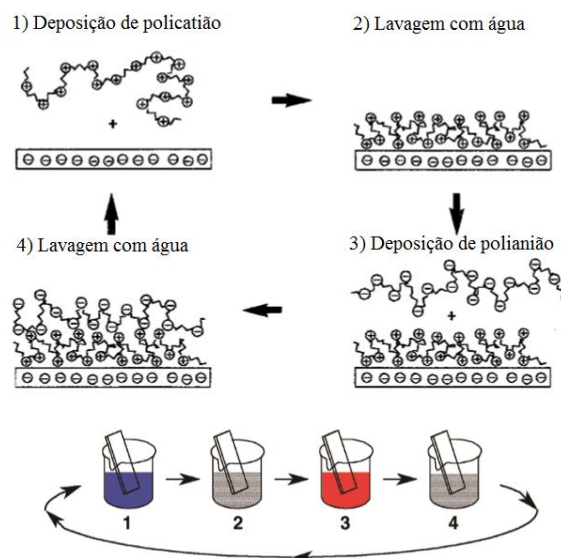


Figura 3.6. Representação esquemática do método camada por camada clássico [adaptado de <sup>55</sup> e <sup>56</sup>]

No entanto, o método de LbL clássico apresenta algumas desvantagens, nomeadamente o tempo necessário para depositar várias bicamadas e a contaminação das soluções contendo polieletrólitos ao mergulhar o substrato, formando assim agregados na solução e que, consequentemente, poderão ficar adsorvidos no substrato.<sup>57</sup> De modo, a evitar estas contaminações, as soluções foram substituídas de duas em duas bicamadas, aumentando significativamente as quantidades de soluções utilizadas, tornando-se também imperativo a alteração do método de deposição.

### 3.3.2 Deposição de filmes finos através da técnica camada por camada por *spray*

Schlenoff et. al.<sup>58</sup> equacionou a possibilidade de deposição de filmes LbL através de *spray*, como alternativa à imersão dos substratos nas soluções. Deste modo, poderia ser evitada a agregação dos polieletrólitos na solução, bem como uma redução do tempo e da quantidade de solução necessária para depositar o mesmo número de bicamadas.<sup>59</sup> Este método de deposição funciona de modo semelhante ao descrito anteriormente, no entanto, os gobelés que contêm as soluções são substituídos por pulverizadores, que permitem a deposição dos compostos alternadamente nos substratos. O esquema do procedimento correspondente a esta técnica de deposição está apresentado na figura 3.7.

As soluções aquosas de GO utilizadas na deposição de filmes de PAH/GO e PEI/GO por este método foram preparadas num balão volumétrico de 25 mL, dissolvendo 2 mL e 4 mL de GO puro em água ultra-pura até perfazer 25 mL, obtendo assim uma concentração de  $10^{-2}$  M e  $2 \times 10^{-2}$  M, respectivamente. A solução de PAH foi preparada do mesmo modo descrito anteriormente. A solução de PEI foi preparada dissolvendo 0.33 g de PEI em água ultra-pura num balão volumétrico de 100 mL, perfazendo assim uma concentração de  $3 \times 10^{-3}$  M. Todos os filmes preparados a partir deste método foram pulverizados com um intervalo de 10 segundos entre cada camada, visto que, este é o tempo necessário para posicionar o pulverizador seguinte. Desta forma, também se garante assim que o tempo de secagem entre cada camada é sempre o mesmo.

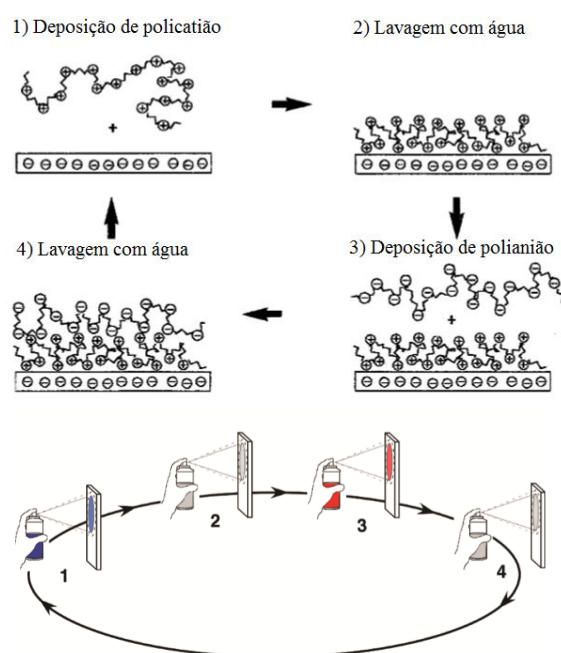


Figura 3.7. Esquema do método camada por camada por *spray* [adaptado de <sup>55</sup> e <sup>56</sup>]

### 3.3.3 Deposição de filmes finos de GO depositados por derramamento (*cast*)

Esta técnica de deposição consiste no derramamento de uma solução (GO, neste caso) com o auxílio de uma micropipeta de 200  $\mu$ L sobre um substrato previamente lavado. Finalmente, o substrato coberto com a solução é colocado num excicador durante 24 horas, permitindo assim que o solvente evapore à temperatura e pressão ambiente, resultando num filme com uma espessura específica consoante os parâmetros de deposição.

A deposição de filmes finos a partir deste método é simples e permite depositar grandes quantidades de GO. No entanto, o controlo da espessura do filme é menos rigoroso que os métodos descritos anteriormente, visto que, leva a que o filme depositado não seja muito uniforme.

Foram depositados filmes por derramamento espalhando cerca de 200  $\mu\text{L}$  da solução de GO com uma concentração de  $2 \times 10^{-2}$  M sobre um substrato de vidro com FTO, de modo a verificar se a adsorção dos filmes de PAH/GO pela técnica de camada por camada nestes substratos poderia ser melhorada ao ser depositado inicialmente um filme por derramamento. No caso dos dispositivos utilizados na caracterização eléctrica, foram também derramados 200  $\mu\text{L}$  da solução de GO puro sobre um substrato de vidro com FTO, de modo a comparar o comportamento das curvas I-V dos dispositivos fabricados a partir desta técnica e por LbL.

### 3.3.4 Deposição de filmes de $\text{TiO}_2$ por pulverização catódica DC

O método de deposição por pulverização catódica (*sputtering*, do inglês) consiste na ejeção e deposição de átomos de um alvo sólido, designado de cátodo, composto pelo material que pretendemos depositar, no substrato. Estes átomos são removidos do alvo devido a colisões dos iões presentes no plasma com o cátodo, através da transferência de momento linear, projectando-os em todas as direcções. O plasma é formado a partir de uma descarga DC luminescente, onde a câmara é colocada em vácuo (tipicamente entre  $10^{-1}$  e  $10^{-3}$  mbar) e preenchida com gás, levando a que ao ser aplicada uma diferença de potencial entre o cátodo (alvo) e o ânodo (porta-amostras) ocorra a ionização do gás, sendo estes iões acelerados na direcção do cátodo e os electrões na direcção do ânodo. Os electrões provenientes deste processo ao dirigirem-se para o ânodo vão colidir com átomos do gás presente na câmara, ionizando-os e consecutivamente libertando mais electrões, mantendo assim uma descarga auto-sustentada e consequentemente a formação de plasma.

O sistema utilizado contém um cátodo magnetrão planar cilíndrico, de modo a aumentar a eficiência da descarga. Este cátodo é composto por magnetes permanentes localizados atrás do alvo, permitindo a aplicação de um campo magnético no plasma, confinando-o perto do alvo. Isto leva a que os electrões presentes no plasma descrevam uma trajectória helicoidal em torno das linhas do campo magnético, aumentando assim a probabilidade de colisão com outras partículas de gás presentes na câmara e consequentemente aumentando o número de ionizações. Desta forma, possibilita a redução da diferença de potencial aplicada ao cátodo, pressão de trabalho e um aumento da taxa de deposição. Na figura 3.8 é apresentada uma representação esquemática deste processo.

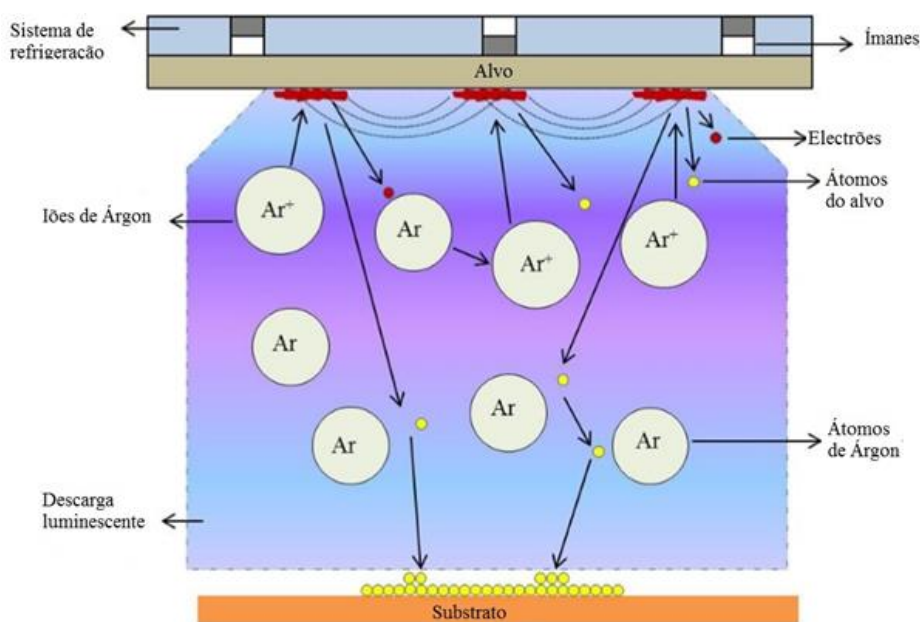


Figura 3.8. Esquema do processo de pulverização catódica assistida por magnetrão [adaptado de <sup>60</sup>]

O método de pulverização catódica assistida por magnetrão foi utilizado neste trabalho para depositar filmes finos de  $\text{TiO}_2$  sobre substratos de vidro com eléctrodos interdigitados de ouro e sobre filmes orgânicos previamente depositados em substratos de vidro com FTO. Para isso foi utilizado o sistema de deposição presente no Laboratório de Plasmas e Aplicações do Centro de Física e Investigação Tecnológica (CEFITEC) da FCT/UNL apresentado na figura 3.9. Este sistema é composto por uma bomba rotatória, uma bomba turbomolecular, medidores de pressão Pirani, Penning e respectivos controladores, duas válvulas para controlar o fluxo de argon e de oxigénio que entra na câmara, tubagens de água para arrefecer o cátodo e a bomba turbomolecular e finalmente, no seu interior encontra-se o cátodo e o porta substratos.

Durante a descarga é aplicada uma tensão negativa ao cátodo proveniente de uma fonte de tensão *Huttinger PFG 10000 DC*, tendo esta uma potência, corrente e tensão máxima de 10 kW, 12,5 A e 1000 V, respectivamente. A câmara e a blindagem do cátodo estão ligadas à terra, impedindo assim que durante a deposição, os portadores de carga presentes no plasma degradem estes componentes. É também necessário refrigerar o cátodo com um circuito interno de água, tendo em conta que as densidades de corrente são da ordem dos  $600 \text{ A.m}^{-2}$ .

O vácuo primário é feito por uma bomba rotatória *Edwards E2M18* e o alto vácuo por uma bomba turbomolecular *Pfeiffer TMH 1001P*. Para medir a pressão na câmara é utilizada uma unidade de medida de pressão *Balzers TPG 300* acoplada a um medidor de pressão Pirani (*Pfeiffer TPR 010*) que mede desde a pressão atmosférica até cerca de  $8 \times 10^{-4}$  mbar e para pressões inferiores utiliza-se um medidor Penning (*Pfeiffer IKR 060*). O controlo da temperatura da câmara durante a deposição é efectuado por um termopar do tipo K.

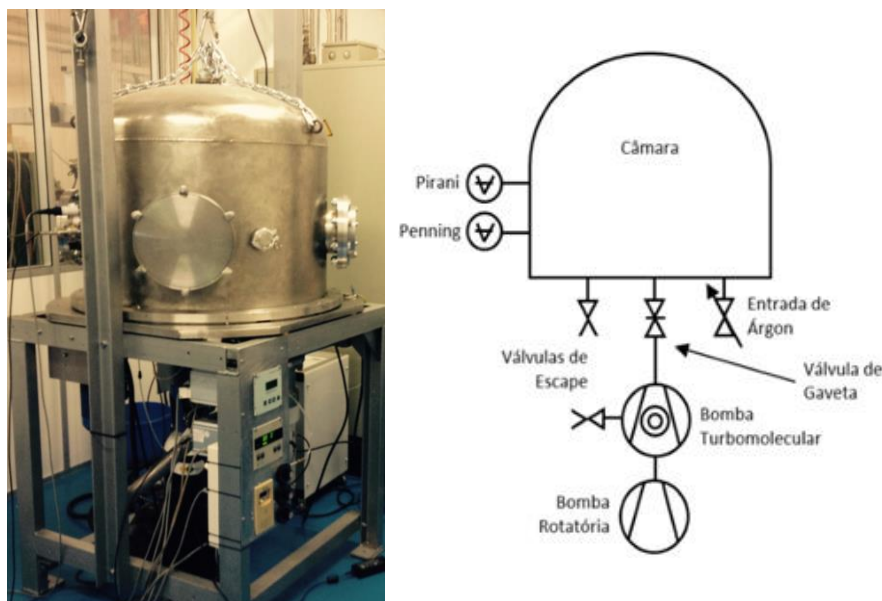


Figura 3.9. Imagem e esquema representativo da câmara utilizada para a deposição dos filmes por pulverização catódica

Neste projecto foram depositados filmes de  $\text{TiO}_2$  sobre filmes de PEI/GO depositados por LbL e sobre filmes de GO depositados por derramamento, sendo utilizado um alvo de titânio (Goodfellow; 99,99%). De modo a iniciar a deposição foram colocados os substratos cobertos com os filmes orgânicos no porta-amostras a uma distância de 10 cm do alvo. A câmara e válvula de escape foram fechadas, procedendo-se à abertura da válvula gaveta e das válvulas do sistema de refrigeração. De seguida, a câmara foi bombeada com a bomba rotatória até atingir uma pressão de cerca de  $10^{-2}$  mbar, permitindo assim ligar a bomba turbomolecular até a câmara atingir a pressão de limpeza (cerca de  $3 \times 10^{-5}$  mbar). Este procedimento garante a remoção da maioria dos gases presentes na câmara, de modo a que não ocorram reacções entre o plasma e estas partículas. A válvula de gaveta é então fechada até certo ponto e a válvula que controla a entrada de árgon é aberta até a câmara atingir a pressão pretendida ( $10^{-2}$  mbar).

Após estas condições experimentais estarem garantidas, foi iniciada a limpeza do alvo durante 1 minuto aplicando uma potência de 500 W com a fonte de tensão DC, com intuito de remover os óxidos formados no alvo durante o contacto com a atmosfera. Durante este processo o *shutter* foi colocado entre o alvo e o substrato, garantindo que não se depositam partículas no substrato. Posteriormente à fase de limpeza, a fonte de tensão foi desligada e a válvula correspondente à entrada de árgon fechada, sendo de seguida aberta a válvula que controla a entrada de oxigénio até a câmara atingir uma pressão de  $1.2 \times 10^{-2}$  mbar. De seguida, foi aplicada uma potência de 500 W, retirado o *shutter* e iniciada a deposição do  $\text{TiO}_2$  durante 10 minutos. Finalmente após a deposição estar concluída foi desligada a fonte de tensão, fechada a válvula de gaveta e válvula que controla a entrada de oxigénio e desligada a bomba turbomolecular. Após um período de 30 minutos é aberta a válvula de escape para colocar a câmara à pressão atmosférica. Os

parâmetros experimentais utilizados foram escolhidos com base em estudos realizados anteriormente pelo grupo onde este trabalho foi desenvolvido e em ensaios preliminares no âmbito desta dissertação, estando os parâmetros da limpeza do alvo e da deposição apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Parâmetros utilizados na limpeza do alvo e deposição do filme

Parâmetros	Limpeza do alvo	Deposição do filme
Pressão de limpeza (mbar)	$3 \times 10^{-5}$	---
Pressão de trabalho (mbar)	$10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$
Tensão (V)	419	458
Corrente (A)	1.24	1.19
Potência (W)	520	540
Temperatura máxima (°C)	---	63.7
Gás utilizado	Árgon	Oxigénio

### 3.3.5 Deposição de eléctrodos de alumínio por evaporação térmica resistiva

A técnica de deposição por evaporação térmica resistiva consiste na evaporação do material sólido que pretendemos depositar (neste caso alumínio - *Advent Research Materials*, 99.5%), que se encontra enrolado em torno de uma resistência de tungsténio, numa câmara com uma pressão entre  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$  mbar. A sublimação do material ocorre devido à passagem de corrente pela resistência, aquecendo-a até que a temperatura desta seja suficiente para o material se evapore em todas as direcções, condensando-se na superfície do substrato. É importante assegurar que a câmara está em alto vácuo de modo a evitar colisões entre as partículas evaporadas e a atmosfera da câmara, garantindo assim uma maior homogeneidade do filme depositado.

Na deposição destes filmes foi utilizado o mesmo sistema de deposição descrito anteriormente no subcapítulo 3.3.4, embora com algumas modificações. Foi também utilizado um *shutter* adequado para este tipo de deposição entre a resistência e o substrato, garantido que a deposição apenas ocorre no instante em que o alumínio evapora. Nas deposições efectuadas foi verificado que a corrente necessária para o alumínio atingir o ponto de sublimação varia entre 43 e 50 A. Esta técnica é simples, económica e eficaz, no entanto não é possível controlar a espessura do alumínio depositado com grande precisão.

Este método foi utilizado para depositar os eléctrodos de alumínio em todos os dispositivos caracterizados no subcapítulo 5.2. De modo a garantir que apenas é depositado alumínio numa determinada zona do dispositivo foi utilizada uma máscara que permite uma área de deposição de aproximadamente  $0.95 \text{ cm}^2$ , estando esta representada na figura 3.10.



Figura 3.10. Máscara utilizada para a deposição do eléctrodo de alumínio

### 3.4 Técnicas de caracterização

#### 3.4.1 Espectrofotometria Ultravioleta - Visível

A análise de materiais através da técnica de espectrofotometria Ultravioleta - visível (UV-Vis), consiste na interacção de radiação com a amostra, excitando os electrões presentes em orbitais atómicas ou moleculares com energia mais baixa para orbitais com energias mais elevadas (orbitais ligante e antiligante, respectivamente no caso das moléculas). Geralmente os electrões presentes em orbitais moleculares orgânicas e inorgânicas apresentam transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ .<sup>61,62</sup> Considerando que uma vasta gama de moléculas absorve radiação na região próxima do ultravioleta, situada entre os comprimentos de onda de 190 e 360 nm e na região visível situada entre 360 e 800 nm, faz com que esta técnica tenha particular relevância na análise quantitativa dos compostos adsorvidos nos substratos.<sup>62</sup> Nos espectros de UV-Vis verifica-se a presença de bandas em vez de picos discretos correspondentes a cada transição electrónica. Isto deve-se à excitação e consequente sobreposição dos subníveis de energia rotacional e vibracional com a energia electrónica correspondente a cada transição.<sup>63</sup>

Esta técnica de caracterização foi utilizada com o intuito de observar a variação da absorvância das bandas características de cada composto ao longo das deposições, possibilitando a determinação da quantidade de composto adsorvido no substrato em cada bicamada. Isto é possível devido à relação dada pela lei de Lambert-Beer, que relaciona a absorvância (A) com o caminho percorrido pela radiação (d), concentração da solução (C) e a absortividade molar ( $\epsilon$ ), apresentada na equação 3.1.<sup>62</sup>

$$A = \epsilon Cd \quad (3.1)$$

Durante a realização deste trabalho foi utilizado um espectrofotómetro *Shimadzu UV2101PC* de feixe duplo (com um feixe para a amostra e outro para a referência), juntamente com um *software* adequado permitindo assim a subtracção da absorção da referência, bem como o cálculo da absorvância, transmitância e reflectância da amostra a partir dos sinais recebidos. De



modo a emitir radiação com comprimentos de onda entre 190 e 360 nm (próximo do ultravioleta) é utilizada uma lâmpada de deutério e para a emissão da radiação visível com comprimentos de onda entre 360 e 800 nm é utilizada uma lâmpada de tungstênio. Em todos os espectros foi medida a absorvância em função do comprimento de onda no intervalo de 200 a 800 nm com uma resolução de 0.5 nm. Na figura 3.11 está representado um esquema do sistema utilizado neste trabalho.

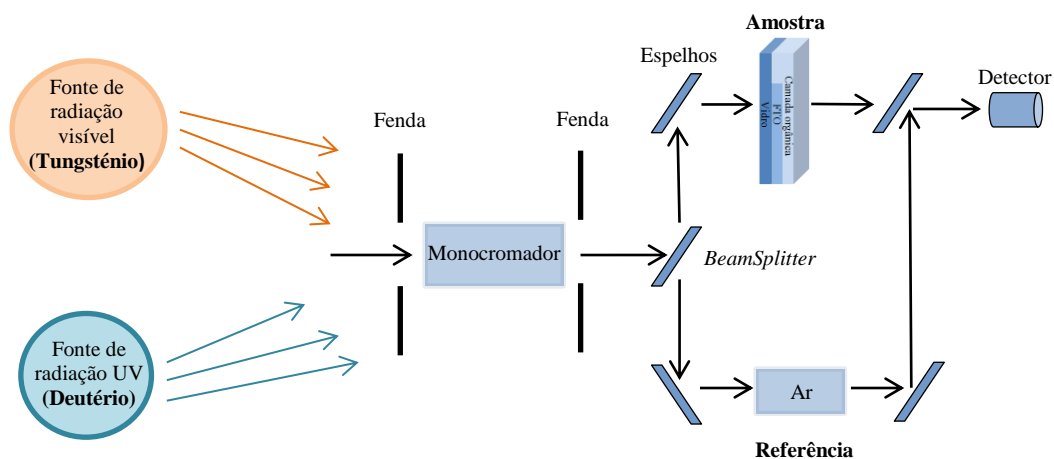


Figura 3.11. Representação esquemática do sistema de espectrofotometria UV-Vis

### 3.4.2 Microscopia óptica

De modo a complementar a análise feita através de espectrofotometria UV-Vis, os dispositivos foram também analisados a partir de microscopia óptica (MO), tornando assim possível observar as características morfológicas consoante o substrato e a técnica utilizada na deposição dos filmes. Durante a realização deste trabalho foi utilizado um microscópio óptico *Nikon Eclipse LV100* acoplado a uma câmara, juntamente com o respectivo *software* de aquisição de imagem pertencente ao departamento de Física (FCT – UNL). Este instrumento possibilita a ampliação das imagens em 10, 50 e 100 vezes, tornando-se ideal para uma análise rápida e eficiente das superfícies.

### 3.4.3 Microscopia de força atômica

A técnica de microscopia de força atômica foi inicialmente desenvolvida por Binnig et. al<sup>64</sup> em 1986, tendo como base a invenção do sistema de microscopia de efeito de túnel (STM do inglês *Scanning Tunneling Microscope*) em 1982. O desenvolvimento deste sistema possibilitou uma análise detalhada a uma grande variedade de superfícies à escala nanométrica, tendo aplicações

em grande parte das áreas de investigação científica que envolvem análise topográfica de superfícies.<sup>65</sup>

A técnica de microscopia de força atómica (AFM do inglês *Atomic Force Microscopy*) consiste na medição da interacção entre uma ponta (*tip* do inglês) e a superfície que pretendemos analisar. Esta medição é efectuada com base na deflexão da ponta segundo o eixo dos z, em função da posição da ponta nos eixos x e y. A *tip* está acoplada a uma “viga” (*cantilever* do inglês) onde incide um laser permitindo o mapeamento da superfície, sendo este sinal detectado por um fotodetector. A intensidade da força entre a ponta e a superfície varia geralmente entre  $10^{-6}$  a  $10^{-11}$  N, permitindo uma análise da superfície não destrutiva. Este sistema possibilita assim três modos de funcionamento, modo não-contacto, modo contacto e modo intermitente. No modo não-contacto a ponta encontra-se a uma distância da superfície de 10 a 100 nm, permitindo obter informações sobre a topografia da amostra devido a forças de Van der Waals, electrostáticas e magnéticas. No modo contacto a ponta é colocada a distâncias na ordem dos Ångström, possibilitando o mapeamento da superfície devido a forças de repulsão iónica. No modo intermitente (ou *tapping*, do inglês) o *cantilever* vibra à sua frequência de ressonância, tocando intermitentemente na superfície da amostra, eliminando assim a influência destrutiva da *tip* na amostra. O modo não contacto é particularmente importante na análise de superfícies que possam sofrer deformações devido ao contacto entre a superfície da amostra e a *tip*, tais como materiais biológicos e polímeros.<sup>66-68</sup> Este sistema encontra-se representado na figura 3.12.

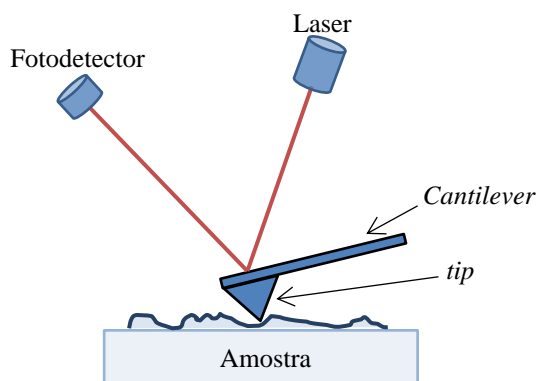


Figura 3.12. Representação esquemática de um sistema de AFM

Um dos parâmetros mais importantes que este sistema possibilita caracterizar é a rugosidade da superfície. A rugosidade de uma superfície é geralmente calculada a partir das expressões 3.2 e 3.3, sendo estes parâmetros designados de rugosidade média ( $R_a$ ) e rugosidade média quadrática ( $R_{rms}$ ), respectivamente. No entanto, a rugosidade quadrática média é o parâmetro mais utilizado na caracterização de superfícies, visto que, apresenta uma maior sensibilidade para alterações bruscas na morfologia da superfície.<sup>67</sup>

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad (3.2)$$

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z(x)^2 dx} \quad (3.3)$$

Os filmes produzidos durante este trabalho foram analisados no laboratório do Instituto de Telecomunicações, Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, utilizando um sistema de AFM *Agilent Technologies PicoScan* em modo contacto. Foram obtidas imagens da superfície dos filmes com uma área de varrimento de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , que foram analisadas utilizando o *software Gwyddion*.

#### 3.4.4 Medição do ângulo de contacto

A medição do ângulo de contacto surge como uma das alternativas mais simples para determinar a tensão superficial entre uma superfície de um material sólido com um líquido ou gás. Esta técnica é também utilizada para caracterizar a interface formada entre as duas fases, determinando o carácter hidrofóbico ou hidrofílico da superfície.<sup>69</sup> Para ângulos de contacto inferiores a  $90^\circ$ , o líquido espalha-se pela superfície, apresentando assim um carácter hidrofílico. No caso em que o ângulo de contacto é superior a  $90^\circ$ , a superfície é considerada hidrofóbica. Quanto maior o ângulo de contacto, mais hidrofóbica é a superfície do material.

Um dos factores que também influencia o ângulo de contacto é a rugosidade da superfície, sendo que, para uma superfície hidrofílica, um aumento na rugosidade, correspondente a uma diminuição do ângulo de contacto, visto que, o líquido se espalha pela área superficial.<sup>70,71</sup>

O ângulo de contacto é medido a partir da tangente (ângulo) que uma gota de um líquido (neste caso, foi utilizada água ultra-pura) faz com a superfície sólida, estando este procedimento representado na figura 3.13.<sup>70,72</sup>

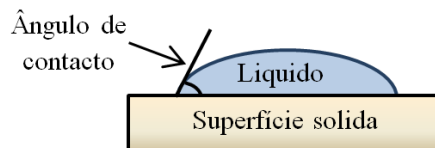


Figura 3.13. Representação esquemática do ângulo de contacto

Para determinar o carácter hidrofílico ou hidrofóbico dos substratos foi utilizado um goniómetro de ângulos de contacto comercial (*NRL Contact Angle Goniometer, Model 100-00*), tendo sido medido o ângulo de contacto em 3 pontos distintos e efectuada a correspondente média.

## 3.6 Caracterização eléctrica

### 3.6.1 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância (EI) é uma técnica de caracterização utilizada no estudo das propriedades eléctricas em modo AC de dispositivos electrónicos, electroópticos, sensores químicos, entre outros. Esta técnica consiste na aplicação de uma tensão sinusoidal a um eléctrodo interdigitado coberto com o filme que pretendemos analisar, permitindo assim a caracterização dos componentes presentes no filme separadamente.<sup>73</sup> Os dispositivos foram caracterizados no modo paralelo, visto que, os filmes foram depositados sobre um substrato com eléctrodos interdigitados, sendo o circuito equivalente correspondente a este sistema apresentado na figura 3.14.<sup>74,75</sup>

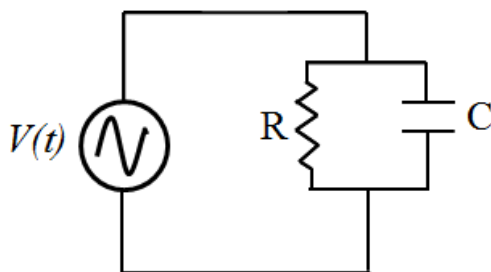


Figura 3.14 Representação do circuito equivalente utilizado na análise por espectroscopia de impedância

O procedimento utilizado na caracterização destes dispositivos consistiu na alteração da frequência da tensão sinusoidal aplicada (entre  $2 \times 10^1$  e  $2 \times 10^5$  Hz), obtendo assim uma resposta do dispositivo relativamente à sua impedância e ao ângulo de fase, permitindo o cálculo da componente real e imaginária da impedância. Na figura 3.15 está apresentado o módulo do vector da impedância ( $|Z|$ ), o ângulo de fase correspondente ( $\theta$ ) e o ângulo de perdas ( $\delta$ ), segundo o eixo real e imaginário.<sup>75</sup>

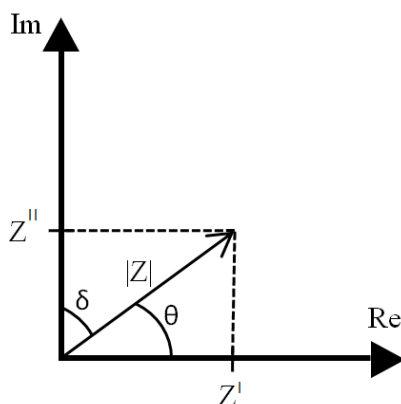


Figura 3.15 Esquema representativo da relação entre a impedância real e imaginária

Directamente da figura 3.15 advém as relações trigonométricas que permitem calcular a componente real ( $Z^I$ ) e imaginária ( $Z^{II}$ ) da impedância, bem como a tangente de perdas, estando a tangente de perdas representada na equação 3.4.<sup>75,76</sup>

$$\operatorname{tg}(\delta) = -\frac{Z^I}{Z^{II}} \quad (3.4)$$

A tangente de perdas representa as perdas de energia através de calor no material dieléctrico quando é aplicado um campo eléctrico alternado.<sup>73,75</sup> Neste trabalho foi utilizado um analisador de impedâncias *HAMEG HM 8118*, tendo sido realizadas medidas com e sem luz, para um valor de tensão máxima de 1V.

### 3.6.2 Curvas características corrente – tensão (I-V)

As curvas características de corrente-tensão (I-V) do dispositivo foram obtidas aplicando uma diferença de potencial ao dispositivo e medindo a corrente que circula no circuito, possibilitando a caracterização do dispositivo para várias tensões segundo a influência de diferentes condições experimentais. De modo a verificar as alterações no comportamento eléctrico dos dispositivos foram efectuados ensaios sem luz, com luz ambiente e com luz proveniente de uma lâmpada de halogénio posicionada a uma distância de 40 cm. A representação esquemática do circuito utilizado encontra-se representada na figura 3.16. Nos ensaios sem luz, o porta-amostras foi coberto com uma caixa negra feita à medida, garantindo assim que não há interacção do dispositivo com a radiação solar. A lâmpada de halogéneo utilizada neste trabalho apresenta um espectro semelhante ao da radiação solar, que corresponde aproximadamente à emissão de radiação de um corpo negro a uma temperatura de 4100 K. Foi também desenhada em *SolidWorks* uma caixa negra que permite realizar medições com luz proveniente da lâmpada de halogéneo, com luz ambiente e sem luz, sem ser necessário retirar a caixa. Esta caixa possibilita também que a atmosfera dentro da câmara seja controlada, apresentando uma entrada para gás (azoto ou árgon). A luz entra na câmara a partir de uma entrada circular de quartzo, permitindo a passagem de radiação visível e ultravioleta até comprimentos de onda de 200 nm. No apêndice I estão apresentados os desenhos técnicos da caixa negra, da tampa superior e do *shutter* que impede a entrada da radiação.

Foi utilizada uma fonte de tensão DC Rigol DP811A (*programmable DC power supply, LXI*) e um multímetro (*Fluke 289*), no modo amperímetro, durante a realização deste trabalho. De forma a obter as curvas características foram registados os valores da corrente para cada valor de tensão aplicada.

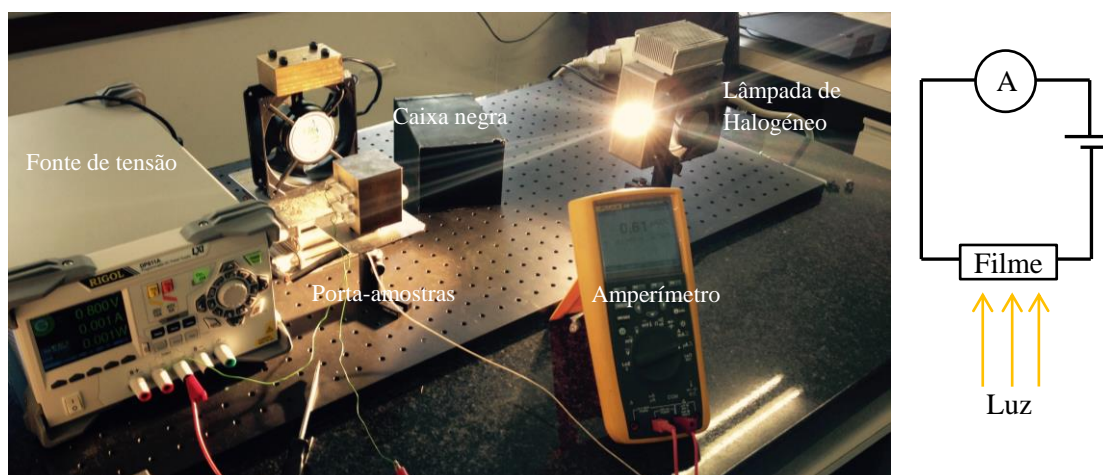


Figura 3.16 Montagem experimental do sistema e esquema do circuito implementado

De modo a garantir que os dispositivos são adequadamente analisados, foi desenvolvido um porta-amostras com uma abertura circular (área-1.7 cm<sup>2</sup>) possibilitando a passagem da luz numa área delimitada. Neste suporte foram efectuados dois furos onde foram colocadas duas resistências acopladas a um controlador PID (CAL9400), assegurando um controlo da temperatura do suporte e consecutivamente do dispositivo, enquanto são efectuadas as medições eléctricas. Foram também construídas duas barras de acrílico, onde foram colocados os contactos que posteriormente foram soldados a dois fios, permitindo conectar os eléctrodos do dispositivo à fonte de tensão. Estas barras foram aparafusadas ao suporte, garantindo assim um controlo mais preciso entre os contactos e os eléctrodos do filme. O controlo da temperatura é particularmente relevante nos casos em que é utilizada a lâmpada de halogéneo, visto que, a utilização prolongada desta lâmpada gera uma grande quantidade de calor, podendo assim afectar as medidas. Na figura 3.17 é apresentado o suporte desenvolvido com maior detalhe, juntamente com um sistema de ventilação que assegura o arrefecimento do porta-amostras.



Figura 3.17 Porta-amostras desenvolvido para caracterizar electricamente os dispositivos

## Capítulo 4. Crescimento de filmes e análise morfológica

Neste capítulo apresenta-se a caracterização do crescimento dos filmes PAH/GO e PEI/GO depositados pela técnica camada por camada e filmes de GO depositados por derramamento. Na caracterização do crescimento dos filmes foi utilizada espectroscopia UV-Vis e para a análise morfológica recorreu-se a microscopia óptica e a microscopia de força atómica.

### 4.1 Crescimento de filmes de GO pela técnica camada por camada clássica

#### 4.1.1 PAH/GO ( $10^{-2}$ M)

A caracterização do crescimento de filmes de PAH/GO foi obtida por espectroscopia UV-Vis. Estes filmes foram preparados a partir de soluções aquosas de GO e PAH com uma concentração de  $10^{-2}$  M, tendo a solução de PAH um pH de 5. Na figura 4.1 são apresentados os espectros de UV-Vis de filmes de PAH/GO com um diferente número de bicamadas (0 até 10) num substrato de quartzo. O substrato foi submerso durante 60 segundos na solução de PAH para todas as amostras e durante 5, 15, 30 ou 60 segundos na solução de GO. Os espectros destes filmes encontram-se representados respectivamente, nas figuras 4.1 a), b), c) e d). Pela análise da figura verifica-se que os espectros apresentam três bandas de absorção nos comprimentos de onda de 200, 235 e 306 nm. De acordo com a literatura duas destas bandas são provenientes do GO, que tem picos de absorção no comprimento de onda de 231 nm, correspondendo às transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  das ligações  $C - C$  do anel aromático e outro localizado a aproximadamente nos 300 nm devido a transições  $n \rightarrow \pi^*$  nas ligações  $C = O$ .<sup>77</sup> No caso do PAH, tal como era esperado, é possível observar uma banda de absorção, a cerca de 200 nm, que corresponde a transições electrónicas  $n_N \rightarrow 3s$  de pares de electrões no azoto para orbitais atómicas do azoto.<sup>46</sup> Para o PAH, as restantes bandas situam-se numa região onde os comprimentos de onda são inferiores a 200 nm, não sendo assim possível observar a partir de espectroscopia UV-Vis.<sup>46,78</sup>

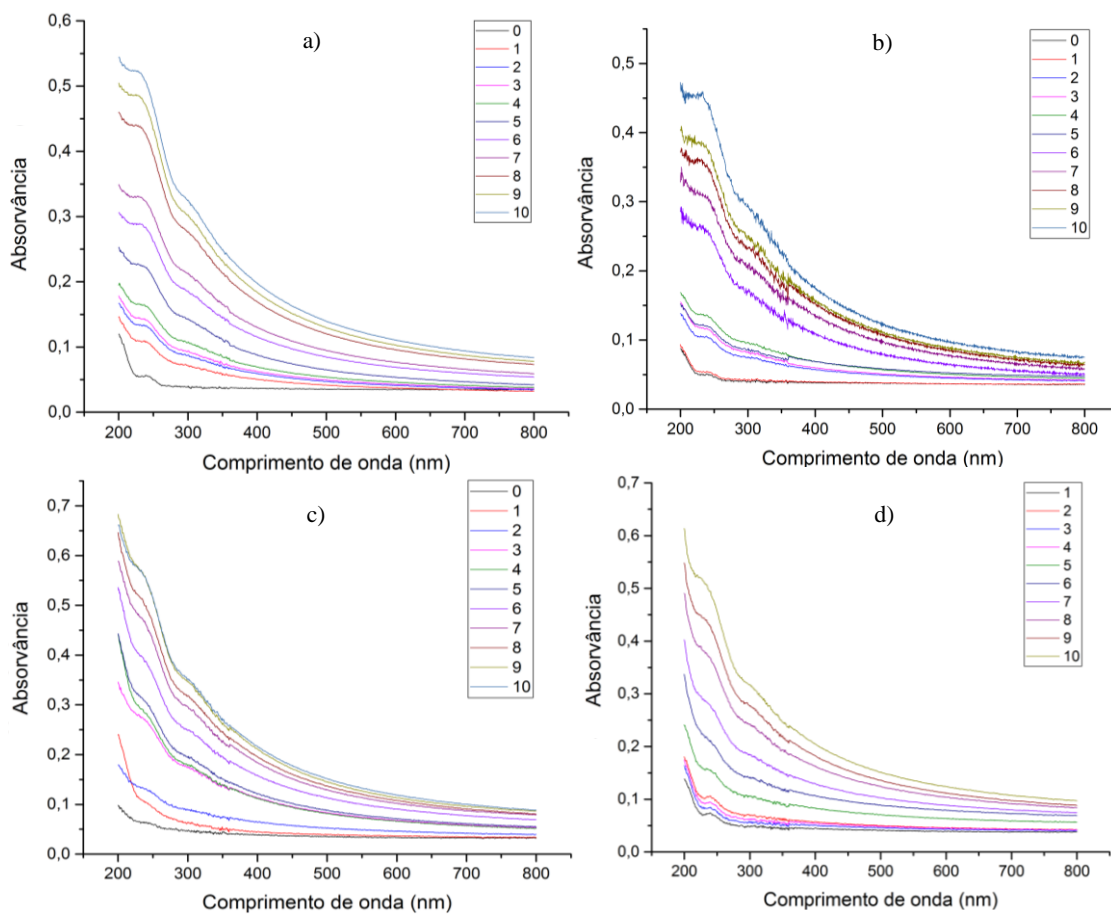
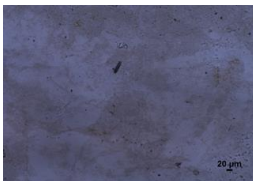

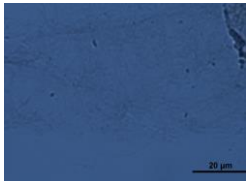







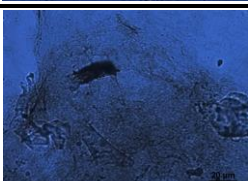
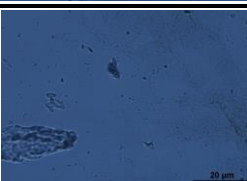


Figura 4.1. Curvas de absorvância para vários números de bicamadas (entre 0 e 10) de PAH/GO num substrato de quartzo, sendo o tempo de adsorção 60 segundos para o PAH em todas as amostras e 5, 15, 30 e 60 segundos no GO, correspondendo às figuras a), b), c) e d) respectivamente.

Na tabela 4.1 são apresentadas imagens obtidas a partir de microscopia óptica referentes aos filmes de PAH/GO<sub>10</sub> (figura 4.1). Nesta tabela observa-se que nos casos em que o substrato foi mergulhado na solução de GO durante mais tempo (30 e 60 segundos), formaram-se agregados na superfície, justificando algumas variações acentuadas detectadas nas curvas de absorvância que podem ser observadas na figura 4.1.



Tabela 4.1. Imagens obtidas a partir de microscopia óptica correspondentes aos filmes PAH/GO<sub>10</sub> num substrato de quartzo, com adsorção de 60 segundos para o PAH em todas as amostras e 5, 15, 30 e 60 segundos no GO.

	10x	50x	100x
5s de adsorção GO			
15s de adsorção GO			
30s de adsorção GO			
60s de adsorção GO			

Na figura 4.2 a) e b) estão representadas as absorvâncias a 235 e 306 nm em função do número de bicamadas dos filmes de (PAH/GO)<sub>10</sub> para vários tempos de adsorção no GO, respectivamente, enquanto que na figura 4.2 c) estão representados os declives correspondentes em função do tempo de adsorção a partir da quinta bicamada. Os declives foram calculados a partir da 5ª bicamada, para garantir uma representação do crescimento destes filmes após o substrato de quartzo estar coberto com algumas bicamadas de PAH/GO. O crescimento não linear das primeiras bicamadas é uma das desvantagens desta técnica, devido à formação de agregados em certas zonas do substrato.<sup>57</sup> É possível verificar a partir desta figura, que nos dois comprimentos de onda analisados, o declive é praticamente independente do tempo em que o substrato esteve mergulhado na solução de GO, excepto quando foi imerso durante 60 segundos. No entanto, este resultado pode ser justificado devido à formação de agregados para maiores tempos de adsorção tal como pode ser observado nas imagens de microscopia óptica apresentadas na tabela 4.1, levando assim a um aumento da absorvância medida.

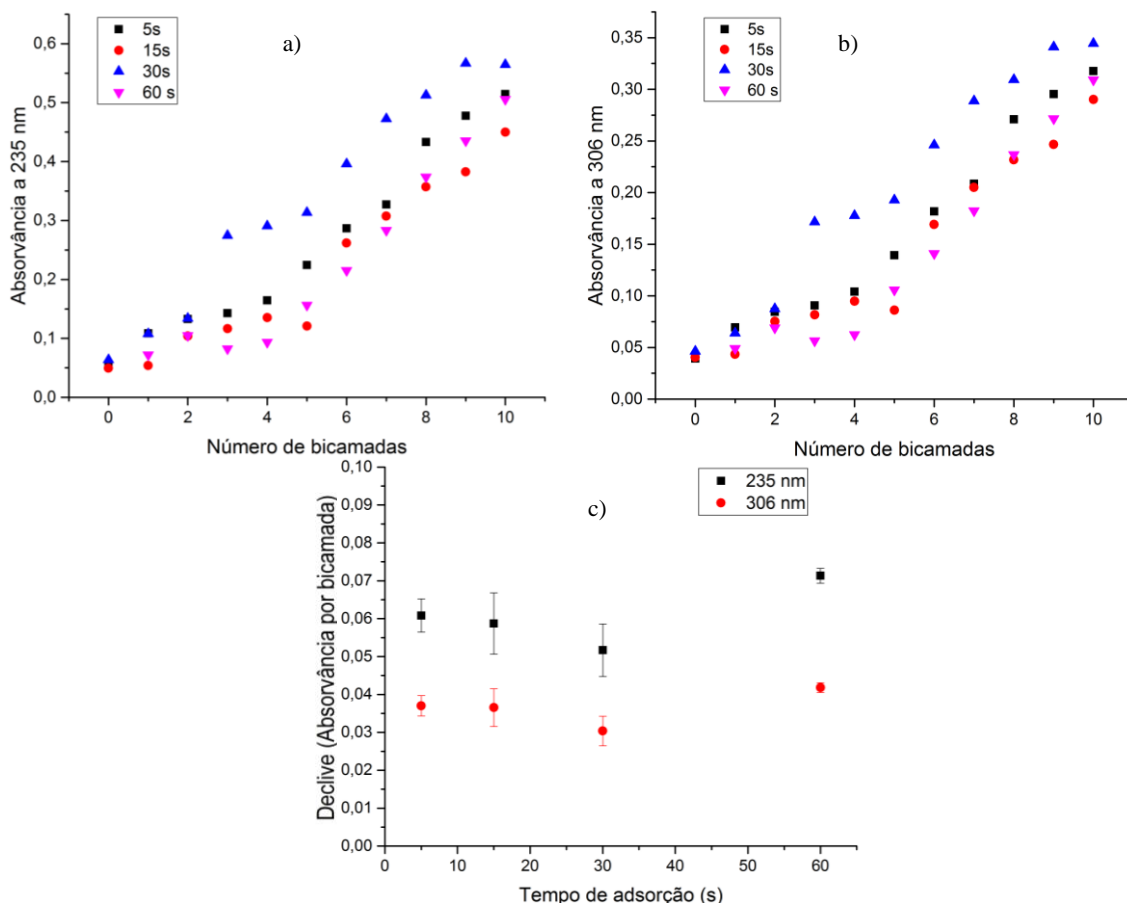


Figura 4.2. Absorvância a 235 e 306 nm em função do número de bicamadas dos filmes de (PAH/GO)<sub>10</sub> para vários tempos de adsorção no GO, representado em a) e b), respectivamente e os declives correspondentes em função do tempo de adsorção a partir da quinta bicamada para os dois comprimentos de onda em c).

De modo a estudar o crescimento dos filmes de PAH/GO produzidos pelo método camada por camada clássico, foram realizadas curvas de absorvância para as diferentes bicamadas de PAH/GO num substrato de vidro com FTO, sendo o tempo de adsorção, 60 segundos para o PAH em todas as amostras e 5, 15, 30 e 60 segundos no GO, correspondendo às figuras 4.3 a), b), c) e d), respectivamente. Nestas curvas de absorvância não é possível observar os picos correspondentes às bandas de absorção do PAH e GO (200 nm para o PAH<sup>46</sup>, 235 e 300 nm para o GO<sup>77</sup>), visto que, o substrato de vidro absorve toda a radiação com um comprimento de onda inferior a 315 nm. No entanto, verifica-se que a absorvância aumenta com o aumento das bicamadas depositadas, evidenciando assim a adsorção de PAH e GO no substrato.

Na figura 4.4 a) é apresentado o crescimento dos filmes, representando a absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas. A utilização deste comprimento de onda deve-se à presença de uma banda de absorção nesta zona, e dado que o substrato de vidro absorve todos os comprimentos de onda inferiores a 315 nm, tal como foi referido anteriormente. Deve-se aqui referir que a escolha do comprimento de onda utilizado na análise da variação da absorvância em função do número de bicamadas destes filmes possa ser arbitrária, tal como é referido em

Gittleson et al.<sup>79</sup> Pela análise da figura 4.4 a) é possível verificar que a absorvância aumenta linearmente com o número de bicamadas do filme, evidenciando um crescimento uniforme dos filmes de PAH/GO com o aumento do número de bicamadas, permitindo concluir que a quantidade adsorvida por bicamada para cada tempo de adsorção de GO é constante.

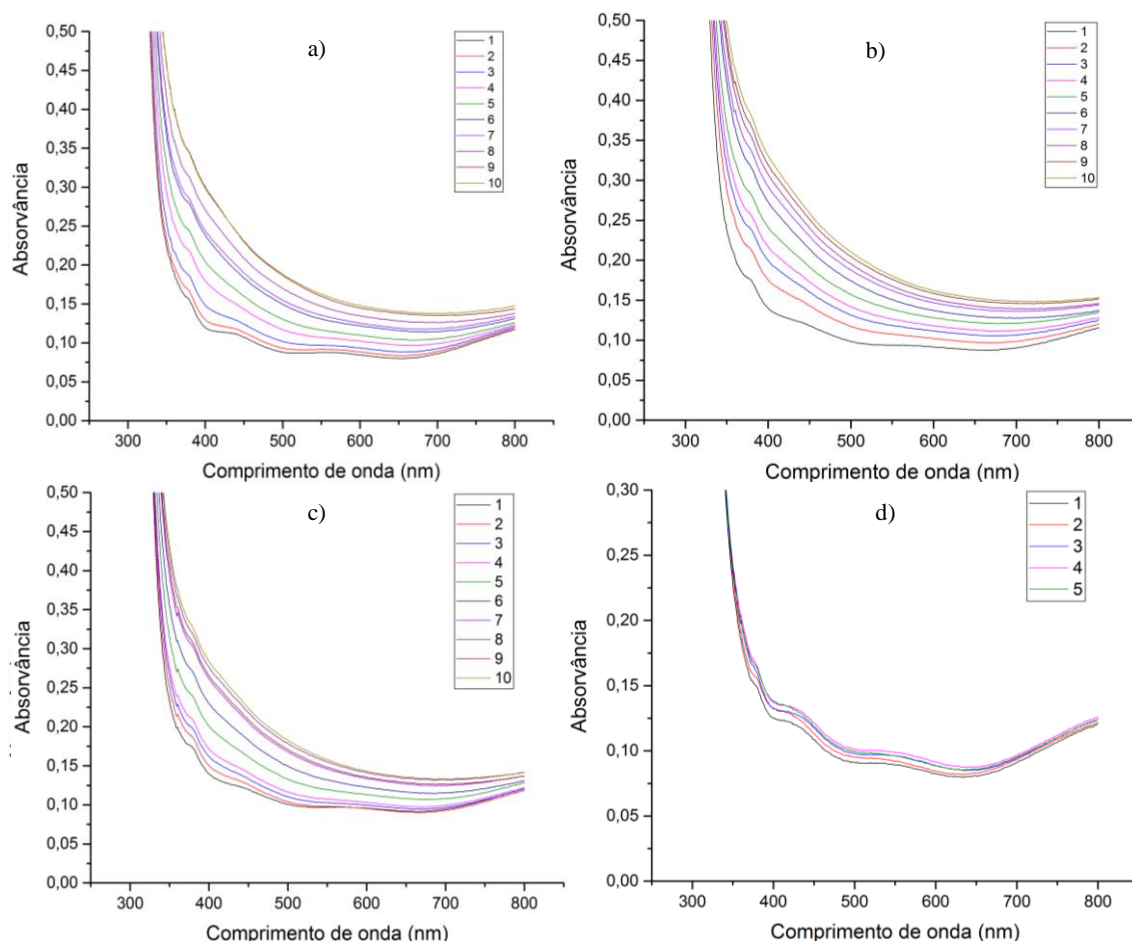


Figura 4.3. Curvas de absorvância em função do número de bicamadas de PAH/GO num substrato de vidro coberto com FTO, sendo o tempo de adsorção, 60 segundos para o PAH em todas as amostras e 5, 15, 30 e 60 segundos no GO, correspondendo às figuras a), b), c) e d) respectivamente.

A diferença entre a quantidade de GO e PAH adsorvida nos dois tipos de substratos (quartzo e vidro com FTO) é significativa, podendo isto ser confirmado pela redução nos valores dos declives apresentados na figura 4.4 b) que mostra o valores dos declives das curvas de crescimento dos filmes em função do número de bicamadas, relativamente aos valores apresentados na figura 4.2. Esta redução pode ser justificada pela diferença entre a morfologia do substrato de vidro com filme de FTO e o substrato de quartzo.<sup>53,80</sup> É também possível observar na figura 4.4 uma redução considerável da quantidade adsorvida para o caso em que o substrato ficou submerso durante 60 segundos, este fenómeno pode ser justificado pela dessorção das moléculas previamente adsorvidas. Na tabela 4.2 são apresentadas as imagens obtidas através de microscopia óptica, correspondentes aos filmes de PAH/GO<sub>10</sub> num substrato

de vidro com FTO, com adsorção de 60 segundos para o PAH em todas as amostras e 5, 15, 30 e 60 segundos no GO.

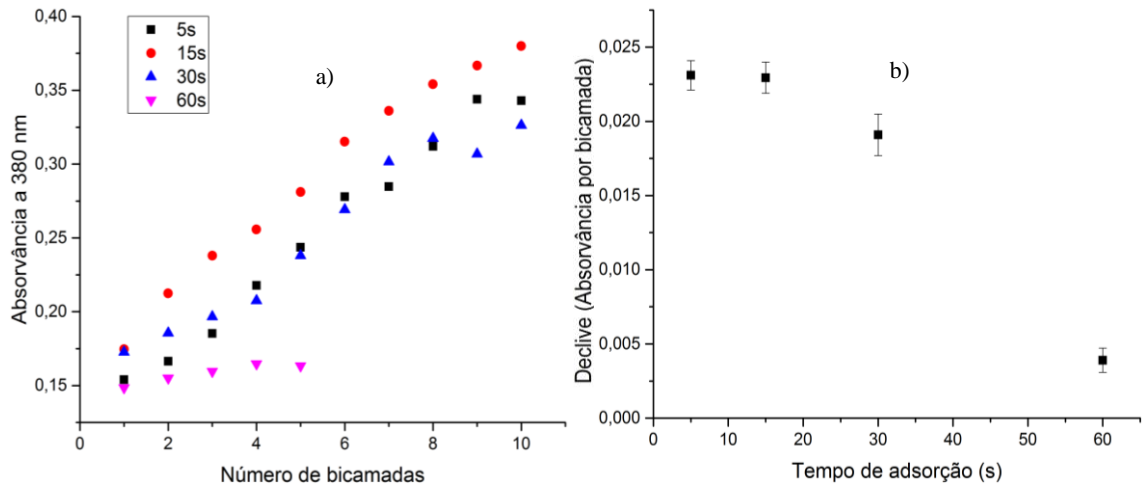


Figura 4.4. Absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas para filmes de PAH/GO em substratos de vidro com FTO com vários tempos de adsorção no GO em a) e correspondentes declives em função do tempo de adsorção em b).

Tabela 4.2 Imagens obtidas a partir de microscopia óptica correspondentes aos filmes PAH/GO<sub>10</sub> num substrato de vidro com FTO, com adsorção de 60 segundos para o PAH em todas as amostras e 5, 15, 30 e 60 segundos no GO.

	10x	50x	100x
5s de adsorção GO			
15s de adsorção GO			---
30s de adsorção GO			
60s de adsorção GO			---

Com base na microscopia óptica, verificou-se que todos os filmes produzidos através da técnica camada por camada clássica em diferentes substratos, apresentavam a formação de grandes agregados à superfície. Neste contexto e de forma a evitar a formação de agregados, procurou-se estudar a adsorção destes compostos utilizando outras técnicas, de modo a que os filmes obtidos

fossem mais homogêneos. Assim, tentou-se depositar os filmes camada por camada, mas em vez de utilizar o método clássico já referido anteriormente, introduziu-se uma variante que consistiu depositar cada bicamada por *spray*.

## **4.2 Preparação de filmes de GO pela técnica LbL *Spray***

### **4.2.1 PAH/GO ( $10^{-2}$ M)**

Neste subcapítulo os resultados apresentados correspondem a filmes LbL depositados por uma metodologia alternativa para a deposição de filmes orgânicos, em que o método camada por camada clássico é substituído pelo método camada por camada por *spray*, em que se utiliza vários pulverizadores contendo as soluções que se pretendem depositar.

Inicialmente foram depositados filmes de PAH/GO num substrato de quartzo com duas pulverizações de cada solução, em que o pulverizador se encontrava a uma distância do substrato de 4,5, 6 e 8 cm, sendo o estudo do aumento do número de bicamadas destes filmes apresentado nas figuras 4.5 a), b) e c), respectivamente. Após analisar os resultados apresentados nas figuras 4.5, verificou-se que a amostra com o filme pulverizado a uma distância de 6 cm, apresenta uma superfície mais homogênea. Por este motivo, foram produzidos mais filmes com uma e três pulverizações de cada composto por camada, mantendo a distância de pulverização de 6 cm, sendo os respectivos estudos apresentados na figura 4.5 d) e e). É possível verificar uma redução da absorvância na figura 4.5 comparativamente com os filmes depositados em quartzo a partir do método camada por camada clássico, apresentados na figura 4.1. Estes resultados permitiram concluir que este método alternativo dá origem a uma redução significativa dos agregados à superfície, levando a uma maior homogeneidade dos filmes e justificando a redução da absorvância observada.

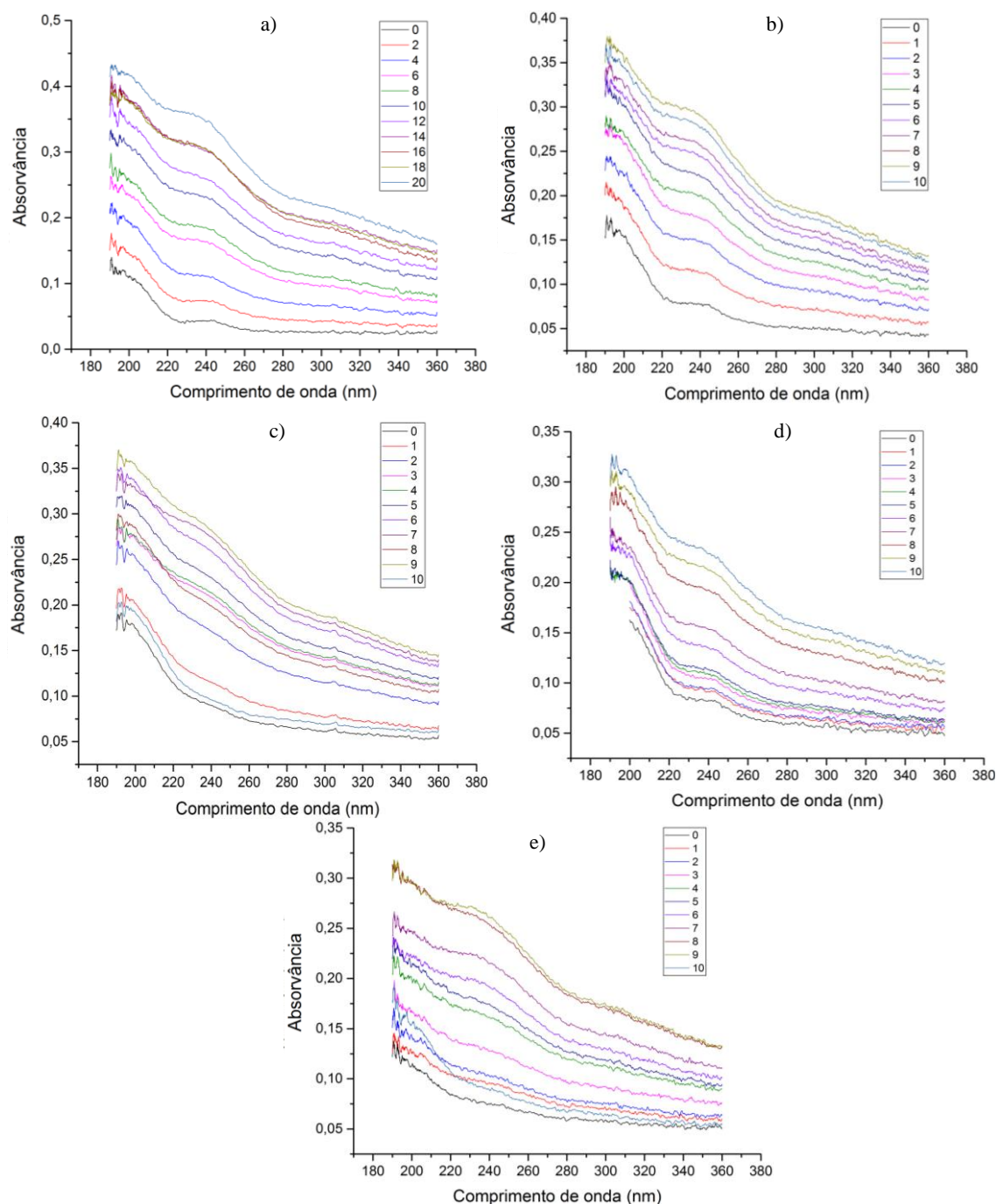


Figura 4.5. Estudo da absorvância em função do número de bicamadas dos filmes de PAH/GO num substrato de quartzo para diferentes distâncias do pulverizador, correspondendo a a), b) e c) às distâncias 4.5, 6 e 8 cm com 2 pulverizações de cada composto, respectivamente, d) e e) correspondem a 6 cm de distância do pulverizador, com 1 e 3 pulverizações de cada composto, respectivamente

Comparando os resultados apresentados nas figuras 4.5, pode-se constatar que existem dois parâmetros experimentais particularmente relevantes para garantir a homogeneidade dos filmes, nomeadamente a distância do pulverizador em relação ao substrato e o número de pulverizações de cada composto que constituem o filme. Quando as camadas são pulverizadas a distâncias superiores a 6 cm, os filmes ficam dispersos pelo substrato com formato semelhante a gotas, no entanto, quando a pulverização é realizada a distâncias inferiores a 6 cm formam-se agregados



rapidamente. No caso, em que o filme foi depositado utilizando 4 pulverizações para preparar cada camada, formaram-se grandes agregados, principalmente a curtas distâncias como é expectável.

Na figura 4.6 são apresentados os valores de absorvância a 235 nm em função do número de bicamadas para diferentes parâmetros experimentais, sendo realizada uma comparação entre as diferentes distâncias de pulverização com duas pulverizações por camada em a) e uma pulverização por camada em c), variação do número de pulverizações por camada mantendo a distancia de 6 cm em b) e representação dos declives das curvas apresentadas na figura 4.6 a) em função da distância de pulverização em d).

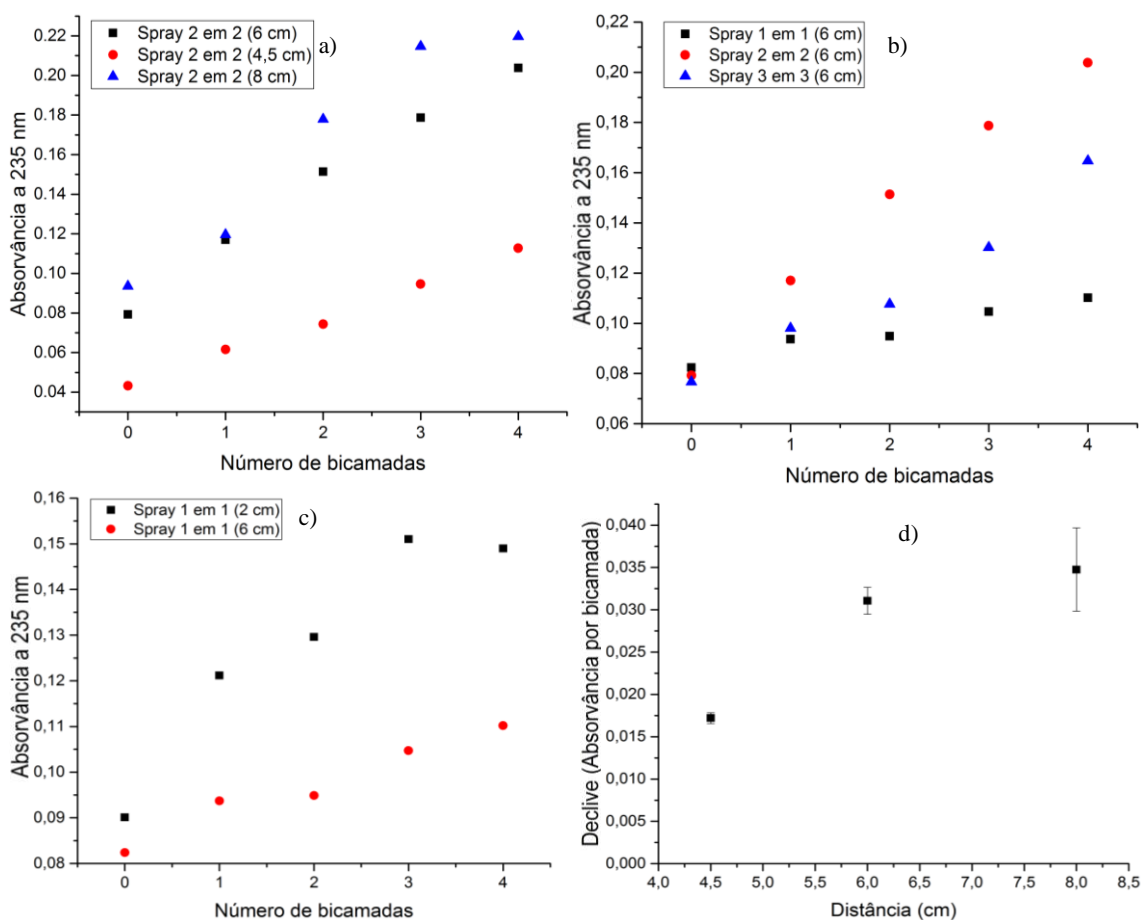


Figura 4.6. Comparação entre vários parâmetros experimentais, sendo alterada a distância de pulverização para duas pulverizações por camada em a), uma pulverização por camada em c), variação do número de pulverizações por camada a 6 cm em b) e representação dos declives das curvas apresentadas na figura 4.6 a) em d).

Tal como descrito anteriormente, quando a pulverização é efectuada a 6 cm, a superfície é mais homogénea, havendo um aumento da absorvância praticamente linear em função do número de bicamadas, comparativamente com as restantes amostras, o que pode ser confirmado pela figura 4.6 e pela tabela 4.3.

No caso em que foram efectuadas duas pulverizações para adsorver cada camada a uma distância de 8 cm, verificou-se um aumento da absorvância para as últimas bicamadas, o que possivelmente significa que a solução utilizada já continha agregados previamente à deposição. O aumento da quantidade adsorvida em 4.6 c), pode estar relacionado com a formação de agregados quando a distância entre o substrato e o pulverizador é pequena.

A tabela 4.3 apresenta os vários declives correspondentes às curvas apresentadas na figura 4.6, que apresenta a comparação entre as várias distâncias de pulverização e o número de pulverizações por cada camada, sendo possível observar que para os filmes cuja deposição envolveu uma distância de pulverização igual ou inferior a 6 cm têm uma menor incerteza associada. Se compararmos a distância de pulverização com o número de pulverizações, o valor que apresenta não só um maior declive (maior adsorção de PAH e GO por bicamada), como um menor erro associado, corresponde a duas pulverizações, sendo estas condições experimentais utilizadas daqui em diante para a deposição dos restantes filmes, excepto quando for especificado, uma vez que se consideram as condições ideais utilizando este método de camada por camada por *spray*.

Tabela 4.3. Declives referentes à comparação entre as várias distâncias de pulverização e o número de pulverizações por camada

<b>Distância de pulverização (cm)</b>	<b>Declive</b>	<b>Figura correspondente</b>
4,5	$(1,72 \pm 0,06) \times 10^{-2}$	Figura 4.6 a)
6	$(3,1 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	
8	$(3,5 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	
<b>Número de pulverizações a 6cm</b>	<b>Declive</b>	<b>Figura correspondente</b>
1	$(6,7 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	Figura 4.6 b)
2	$(3,1 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	
3	$(2,08 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	
<b>Distância de pulverização (cm)</b>	<b>Declive</b>	<b>Figura correspondente</b>
2	$(1,48 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	Figura 4.6 c)
6	$(6,7 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	

As imagens apresentadas na tabela 4.4 correspondem à análise por AFM de três filmes diferentes depositados através da técnica camada por camada por *spray*, sobre um substrato de quartzo. Todas as imagens têm uma área de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . É possível observar nos filmes de GO depositados através de duas pulverizações de GO, a formação de fibras em todo o filme que resultam da agregação dos flocos de GO, sendo isto verificado principalmente na análise de fase e do potencial de superfície. A análise topográfica do filme (PAH/GO)<sub>3</sub> depositado utilizando 2 pulverizações por camada apresenta alguns agregados provavelmente devido à interacção do GO com o PAH. No entanto, é possível afirmar que os filmes em que os compostos foram



pulverizados duas vezes, são relativamente homogêneos comparativamente aos filmes com três pulverizações de cada composto, visto que, estes últimos possuem grandes agregados principalmente visíveis na análise de perfil apresentada na tabela 4.5.

Os valores da rugosidade média quadrática (Rrms) e rugosidade média (Ra) para os diversos filmes foram obtidos a partir das imagens de topografia apresentadas na tabela 4.4, sendo estes 7 nm, 5.61 nm para o filme com 2 pulverizações de GO, 3.37 nm, 2.73 nm para o filme de (PAH/GO)<sub>3</sub> com 2 pulverizações e 0.628 nm, 0.51 nm para o filme de (PAH/GO)<sub>3</sub> com 3 pulverizações, respectivamente.

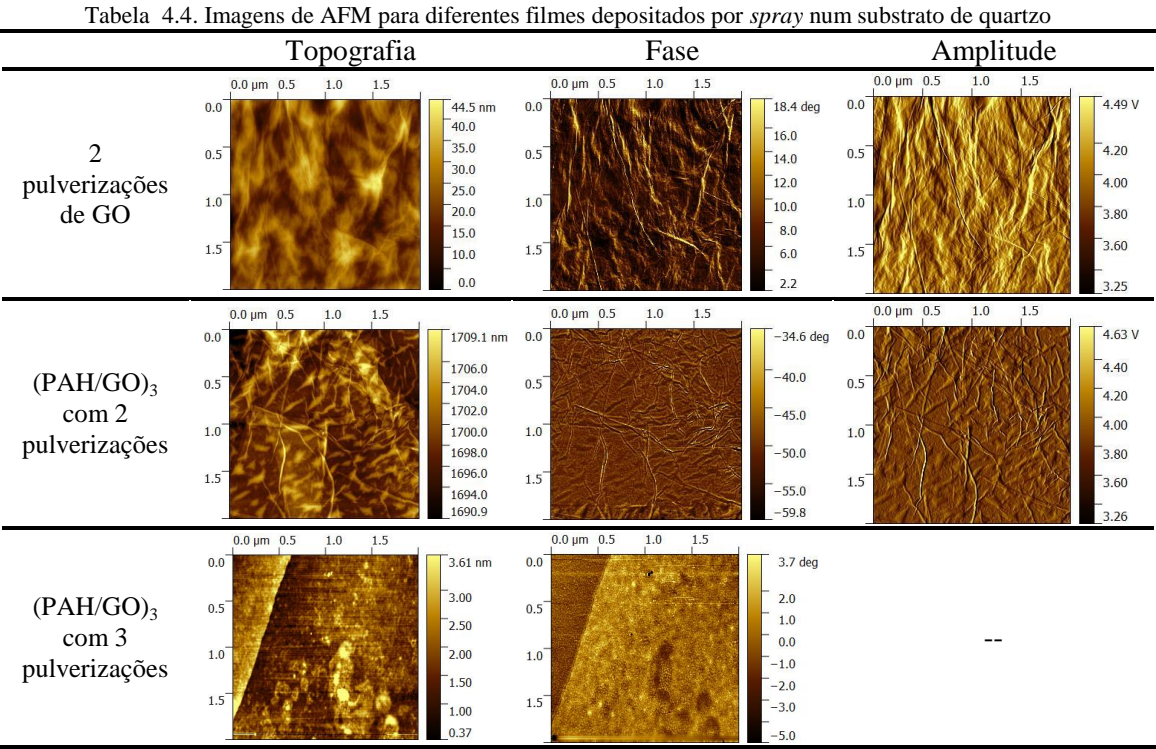
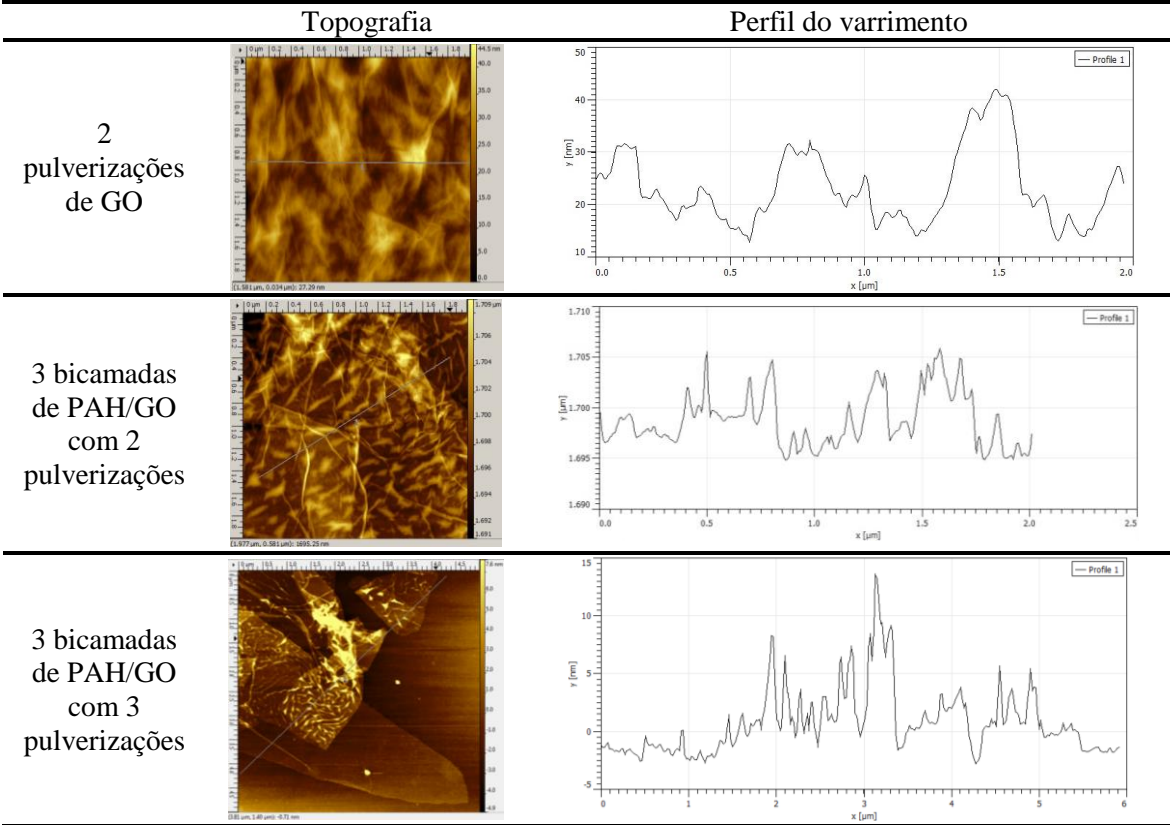
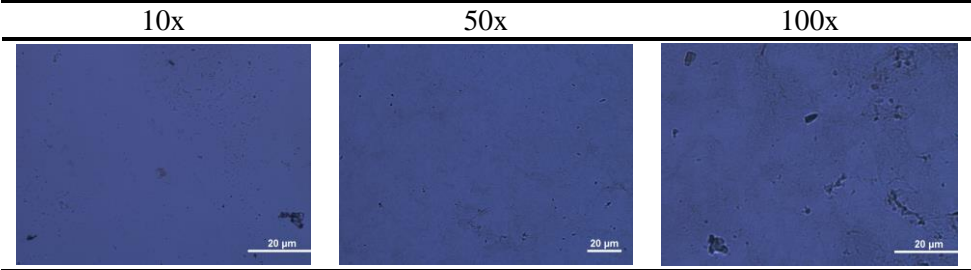


Tabela 4.5. Imagens de AFM para diferentes filmes depositados por *spray* num substrato de quartzo e alguns perfis topográficos



Na tabela 4.6 estão apresentadas as imagens de microscopia óptica correspondentes a um filme de  $(\text{PAH/GO})_{20}$  depositado num substrato de quartzo. Estas imagens confirmam o aumento da homogeneidade dos filmes desenvolvidos por este método, visto que, independentemente da ampliação não se detecta uma quantidade significativa de agregados na superfície ao contrário do que foi verificado na tabela 4.1, para os filmes de  $(\text{PAH/GO})_{10}$  produzidos pela técnica de camada por camada clássica com diferentes tempos de adsorção na solução de GO.

Tabela 4.6. Imagens correspondentes a filmes de  $(\text{PAH/GO})_{20}$  produzidos pela técnica de camada por camada por *spray* a partir de microscopia óptica



O gráfico apresentado na figura 4.7 representa a relação entre a absorvância e o comprimento de onda para várias bicamadas de PAH/GO. Quando a técnica de camada por camada por *spray* é aplicada num substrato de vidro com FTO, a adsorção de PAH e GO reduz substancialmente

com o aumento das bicamadas (figura 4.7), sendo assim necessário alterar os parâmetros da deposição de modo a melhorar a adsorção destes filmes.

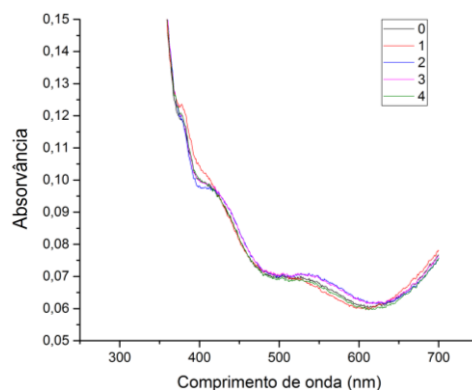


Figura 4.7. Espectro de absorvância dos filmes de PAH/GO depositados por *spray* sobre vidro com FTO

#### 4.2.2 PAH/GO ( $2 \times 10^{-2}$ M)

Para se verificar se a quantidade de PAH e GO adsorvidos aumenta, foram preparados filmes com uma solução de GO com uma concentração de  $2 \times 10^{-2}$  M e pH de 6.5.

Foram preparados dois filmes em substratos distintos e três filmes em que os procedimentos experimentais foram alterados, de modo a verificar se a baixa adsorção e homogeneidade dos filmes de PAH/GO, estão directamente relacionadas com as características da superfície dos substratos de vidro com FTO ou se derivam de outros factores no procedimento experimental. Na figura 4.8 são apresentadas as curvas de absorvância dos filmes de PAH/GO em função do número de bicamadas, tendo sido realizado um tratamento térmico ao substrato durante 4 horas a  $400^{\circ}\text{C}$  previamente à deposição do filme em a). Em c) está representada a deposição de uma camada inicial de GO  $2 \times 10^{-2}$  M a partir da técnica de derramamento e consecutivas bicamadas de PAH/GO através da técnica camada por camada por *spray*. A secagem com azoto foi realizada entre cada camada em d) ao contrário do que aconteceu em a), b), c) e e) em que a secagem foi realizada apenas no final de cada bicamada. As restantes curvas de absorvância presentes na figura 4.8 b) e e) apresentam os resultados da deposição do filme de PAH/GO sobre um substrato de vidro com um filme de ITO e  $\text{TiO}_2$ , respectivamente. Na figura 4.8 f) é apresentada a absorvância em função do número de bicamadas para as diferentes amostras a um comprimento de onda de 380 nm. A tabela 4.7 apresenta os declives das diferentes condições experimentais referidas anteriormente e observadas na figura 4.8.

O tratamento térmico do substrato teve como objectivo principal, a alteração morfológica da superfície do filme de FTO sobre o vidro, visto que, ao efectuar um tratamento térmico semelhante em nano estruturas depositadas sobre FTO, Lee et al.<sup>81</sup> e Zheng et al.<sup>82</sup> obtiveram

superfícies mais rugosas. Nos artigos referidos a duração máxima do tratamento térmico foi de 50 minutos, tendo sido utilizadas temperaturas semelhantes às utilizadas neste trabalho.

Ambas as deposições de PAH/GO sobre os substratos de vidro com filmes de  $\text{TiO}_2$  e ITO, não demonstraram um efeito significativo no aumento da quantidade de PAH e GO adsorvido nos substratos, o que indicia que esta alternativa não é a mais promissora para melhorar a adsorção de PAH/GO. Um dos possíveis motivos para a baixa adsorção e pouca homogeneidade dos filmes, advém da grande hidrofobicidade dos substratos utilizados, levando à formação de agregados à superfície. No entanto é importante referir que o declive correspondente à deposição sobre  $\text{TiO}_2$  apresentado na tabela 4.7, não inclui o último ponto apresentado na figura 4.8 f), onde é possível observar a dessorção das bicamadas previamente depositadas.

Outra hipótese testada, foi depositar uma camada de GO por derramamento antes da deposição do filme por *spray*, de forma a carregar a superfície electrostaticamente, para facilitar a adsorção do polícatião (PAH). No entanto, apesar da quantidade adsorvida ter aumentado consideravelmente com o derramamento de GO, as seguintes bicamadas não apresentaram um crescimento significativo, pelo que não se considerou ser esta a abordagem mais adequada para a deposição dos filmes de PAH/GO. É importante notar também que a camada depositada por derramamento é extremamente frágil, sendo facilmente removida por processos mecânicos, o que pode ser inconveniente para aplicações industriais.

Outra alternativa para otimizar o procedimento experimental, corresponde à secagem com um jacto de azoto entre cada camada tal como descrito por Yang et al.<sup>53,83</sup>. No entanto, tal como é possível observar na figura 4.8 d) e na tabela 4.7, este procedimento aparenta prejudicar a adsorção do filme. É possível concluir que nenhum destes ensaios demonstrou um aumento significativo da homogeneidade dos filmes ou da quantidade adsorvida, excepto no caso da deposição por derramamento de GO, em que é possível verificar um aumento da quantidade absorvida. Ainda assim as seguintes bicamadas depositadas por cima de GO cast, não demonstraram nenhuma adsorção significativa, sendo desta forma necessário tentar alterar a superfície de FTO com processos alternativos.

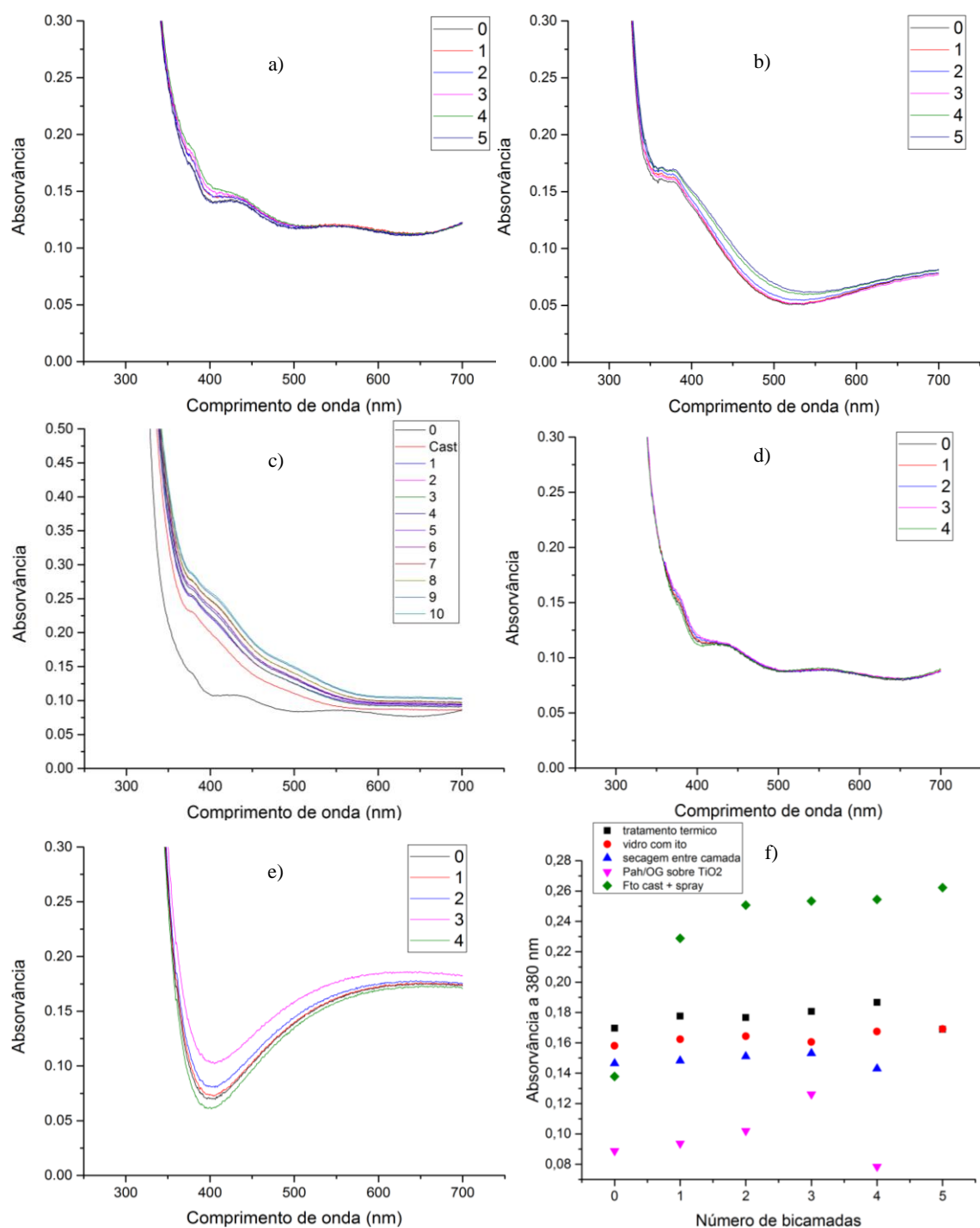


Figura 4.8. Curvas de absorvância dos filmes de PAH/GO depositados em substratos de vidro com FTO após tratamento térmico (400°C durante 4 horas) em a), substrato de vidro com ITO em b), cast ( $2 \times 10^{-2}$  M) seguido de 10 bicamadas realizadas por *spray* em c), com secagem de azoto entre cada camada em d), substrato de vidro com filme de  $\text{TiO}_2$  em e) e comparação do declives a 380 nm para os vários procedimentos experimentais em f) com 2 pulverizações de cada composto a 6 cm de distância do pulverizador.

Tabela 4.7. Declives referentes às curvas de absorvância dos filmes de PAH/GO depositados em diferentes substratos e com diferentes procedimentos experimentais

Técnica	Declive	Nota
FTO com Tratamento térmico	$(3,71 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	---
PAH/GO sobre TiO <sub>2</sub>	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	---
PAH/GO sobre ITO	$(1,9 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	---
Secagem entre cada camada	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	---
Derramamento GO ( $2 \times 10^{-2}$ )	$9,11 \times 10^{-2}$	Apenas bicamada referência e cast
<i>Spray</i> após derramamento de GO	$(7 \pm 2) \times 10^{-3}$	Restantes bicamadas sobre o cast

Tendo em conta que as experiências previamente efectuadas não surtiram efeitos significativos na adsorção dos filmes de PAH/GO, foram realizados vários tratamentos por descarga de barreira dieléctrica em atmosfera de argón à superfície dos substratos de vidro com FTO, de modo a alterar a superfície<sup>84</sup>, nomeadamente aumentar a rugosidade<sup>85</sup>. Este aumento da rugosidade é particularmente relevante, visto que, que pode criar as condições necessárias para a adsorção de soluções aquosas.<sup>86</sup> Previamente ao tratamento de descarga de barreira dieléctrica foi realizado um estudo do ângulo de contacto para diversos substratos, sendo estes dados apresentados na tabela 4.8.

Tabela 4.8. Ângulos de contacto para os substratos previamente aos tratamentos de descarga de barreira dieléctrica

Substratos	Ângulo de contacto (°)			
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Média
Vidro com ITO	$75 \pm 0,5$	$81 \pm 0,5$	$81 \pm 0,5$	$79 \pm 0,5$
Vidro com FTO	$61 \pm 0,5$	$64 \pm 0,5$	$73 \pm 0,5$	$66 \pm 0,5$
Quartzo	$62 \pm 0,5$	$55 \pm 0,5$	$65 \pm 0,5$	$61 \pm 0,5$

As condições experimentais utilizadas nos tratamentos por plasma dos substratos estão apresentadas na tabela 4.9 e as curvas de absorvância correspondentes em função do número de bicamadas dos filmes de PAH/GO estão na figura 4.9. É de salientar que estes parâmetros experimentais foram os que mostraram ser os ideais para promover a alteração desejada da superfície e resultaram de estudos preliminares realizados no âmbito deste projecto.

Tabela 4.9. Parâmetros experimentais referentes ao tratamento por plasma

	Pressão (mbar)	Duração (s)	Potência (W)
Amostra 1	200	120	50
Amostra 2	300	60	50
Amostra 3	200	10	50

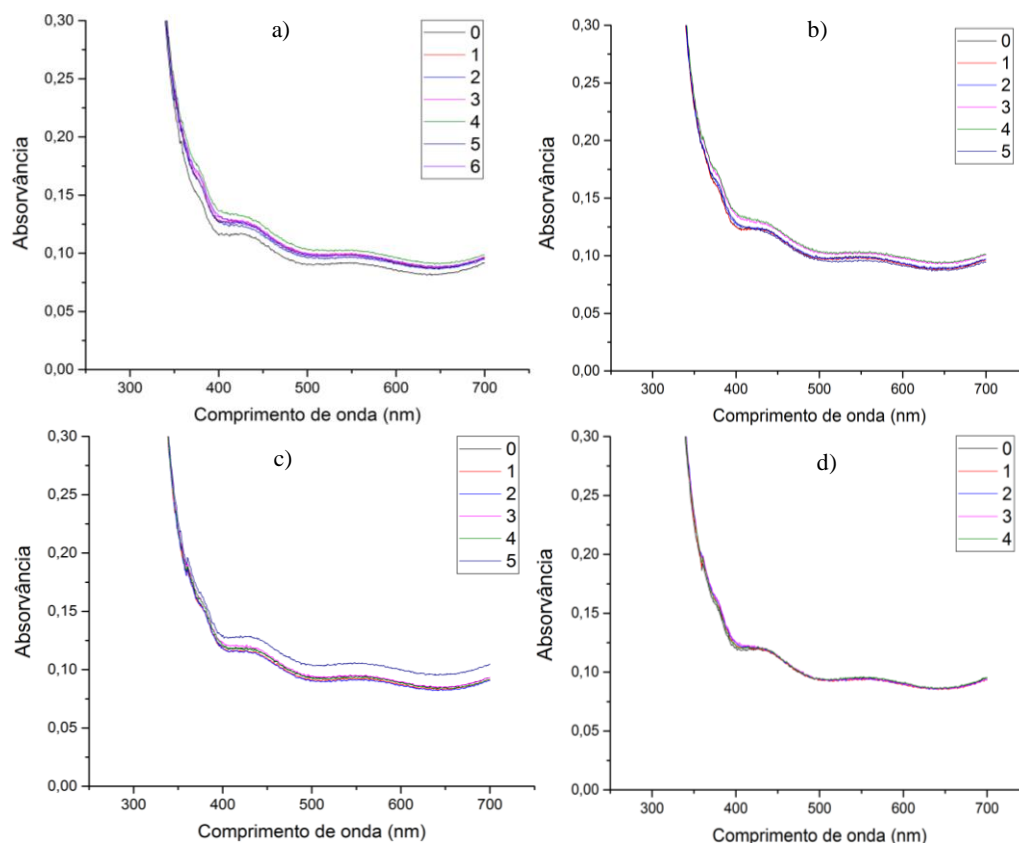


Figura 4.9. Curvas de absorvância após tratamentos por descarga de barreira dielétrica à superfície, sendo o filme de PAH/GO depositado logo após o tratamento em a). Os restantes filmes foram depositados após 48h de o substrato ter sido submetido ao tratamento. Em b), c) e d) a pressão na câmara durante a deposição foi de 120, 200 e 300 mbar, respectivamente e a duração do tratamento de 120, 10 e 60 segundos, respectivamente. Nos 3 ensaios a potência utilizada foi de 50 W.

Em todos os casos a hidrofiliçidade aumentou drasticamente, levando a que as amostras apresentassem um ângulo de contacto de cerca de  $7^\circ$  a seguir ao tratamento. Após 48 horas as amostras 1 e 2 apresentaram um ângulo de contacto de  $17^\circ$ , enquanto que a amostra 3 aumentou para cerca de  $30^\circ$ . No entanto, esta técnica provou-se ineficaz na promoção da adsorção deste tipo de materiais, mesmo aumentando a rugosidade dos substratos. Na tabela 4.10 é apresentada uma comparação dos declives para os diferentes tratamentos de plasma a 380 nm, onde é possível confirmar a baixa adsorção dos filmes de PAH/GO nos substratos tratados. Foi também verificado que independentemente do tratamento efectuado, ocorre sempre a formação de agregados, levando a que o filme depositado seja pouco homogéneo. Concluindo, assim, que a baixa adsorção do filme advém dos materiais e não dos métodos de deposição utilizados.

Tabela 4.10 Declives correspondentes aos diferentes tratamentos por descarga de barreira dielétrica a 380 nm

Descrição	Declive	Figura
Amostra 1 após tratamento	$(5,2 \pm 1,04) \times 10^{-3}$	Figura 4.11 a)
Amostra 1 após 48 h	$(3,5 \pm 0,9) \times 10^{-3}$	Figura 4.11 b)
Amostra 2 após 48 h	$(8,7 \pm 8,1) \times 10^{-4}$	Figura 4.11 d)
Amostra 3 após 48 h	$(1,1 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	Figura 4.11 c)



### 4.2.3 PEI/GO ( $2 \times 10^{-2}$ M)

Considerando os estudos de adsorção previamente efectuados, a solução de PAH foi substituída por uma solução de PEI com uma concentração de  $3 \times 10^{-3}$  M e pH de 9,5. Como ambos são policações, mas a viscosidade do PEI é muito superior à do PAH, este torna-se um melhor candidato para promover a adsorção dos materiais em questão, garantindo uma maior adsorção de filme.<sup>87</sup>

Inicialmente foi adsorvida uma bicamada de PEI/GO através do método camada por camada clássico, estando o substrato submerso durante 3 minutos na solução de PEI e 1 minuto na solução de GO, sendo de seguida depositado por *spray* filmes de PAH/GO com 9 bicamadas, representado na figura 4.10 a). Na figura 4.10 b) o substrato foi submerso durante 3 minutos na solução de PEI e pulverizado quatro vezes com GO, sendo as seguintes bicamadas de PAH/GO depositas pela técnica camada por camada por *spray*.

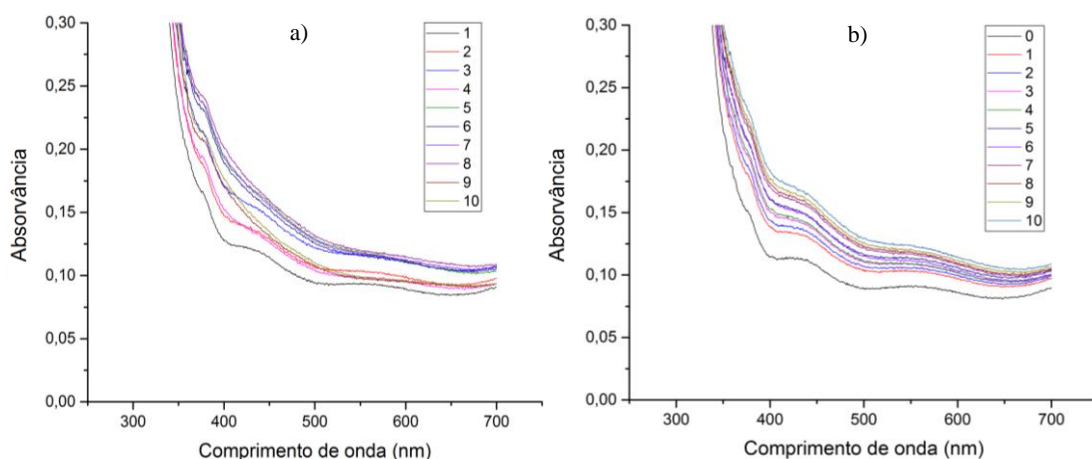


Figura 4.10. Absorvância dos filmes de PAH/GO em função do número de bicamadas, sendo a primeira camada realizada pelo método camada por camada clássico e as restantes pelo método camada por camada por *spray* com 3 minutos de adsorção em PEI e 1 minuto em GO em a) e 3 minutos em PEI e 4 pulverizações de GO em b).

A partir da análise da figura 4.10 foi possível verificar que a quantidade de GO adsorvida na primeira bicamada é significativamente maior comparando com as seguintes bicamadas de PAH/GO, concluindo assim que a solução ideal para permitir a adsorção dos filmes de GO será depositar filmes de PEI/GO por *spray*. Na figura 4.11 b) está representado a variação da absorvância em função do número de bicamadas para um comprimento de onda de 380 nm. É possível observar um crescimento praticamente linear ao longo das 20 bicamadas, sendo o declive  $(1.050 \pm 0.009) \times 10^{-2}$  com um R-quadrado relativo ao ajuste linear de 0.9987.



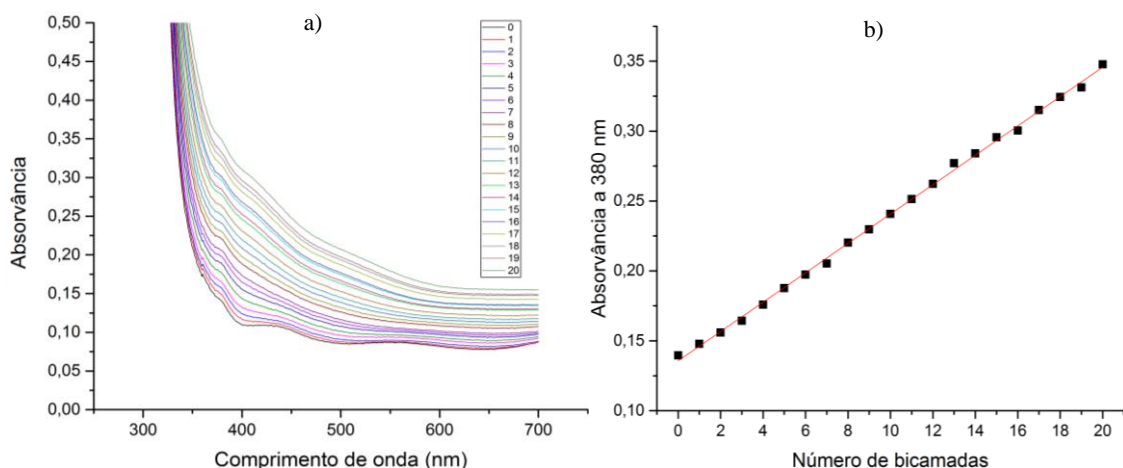
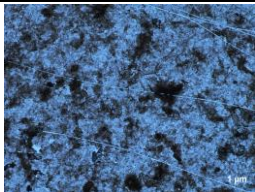
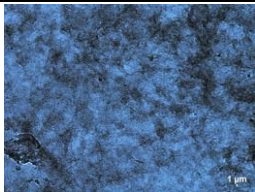
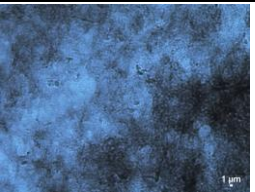
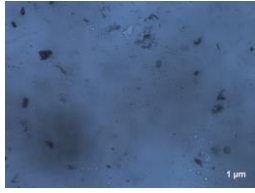
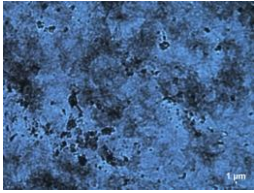
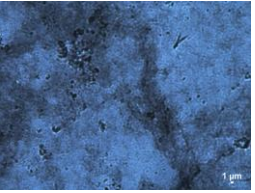


Figura 4.11. Variação da absorvância com o aumento do número de bicamadas do filme de (PEI/GO)<sub>20</sub> em função do comprimento de onda em a) e em função do número de bicamadas a 380 nm em b).

Na tabela 4.11 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia óptica para dois filmes de PEI/GO com 20 bicamadas, sendo que num destes foi depositado um filme de TiO<sub>2</sub> através de *sputtering*, de modo a impedir a degradação do filme orgânico ao entrar em contacto com as condições atmosféricas e durante as medições das curvas I-V. É possível observar que apesar de se formarem alguns agregados à superfície, os filmes são homogêneos mesmo para maiores ampliações.

Tabela 4.11. Imagens correspondentes a 20 bicamadas de PEI/GO com e sem TiO<sub>2</sub>, sobre vidro com FTO fabricadas pela técnica de camada por camada por *spray* a partir de microscopia óptica

	10x	50x	100x
20 bicamadas de PEI/GO sem TiO <sub>2</sub>			
20 bicamadas de PEI/GO com TiO <sub>2</sub>			

Foram também depositadas 100 bicamadas de PEI/GO de modo a comprovar a linearidade da absorvância em função dos números de bicamadas destes filmes, sendo o correspondente declive  $(1.09 \pm 0.02) \times 10^{-2}$  com um R-quadrado do ajuste linear de 0.99854. Os resultados estão apresentados na figura 4.12 e as imagens de microscopia óptica correspondentes estão na tabela 4.12. É possível concluir a partir das imagens de microscopia óptica, curvas de absorvância e declives relativos ao crescimento de filmes de PEI/GO, que estes filmes são uniformes e apresentam um crescimento linear até um número elevado de bicamadas.

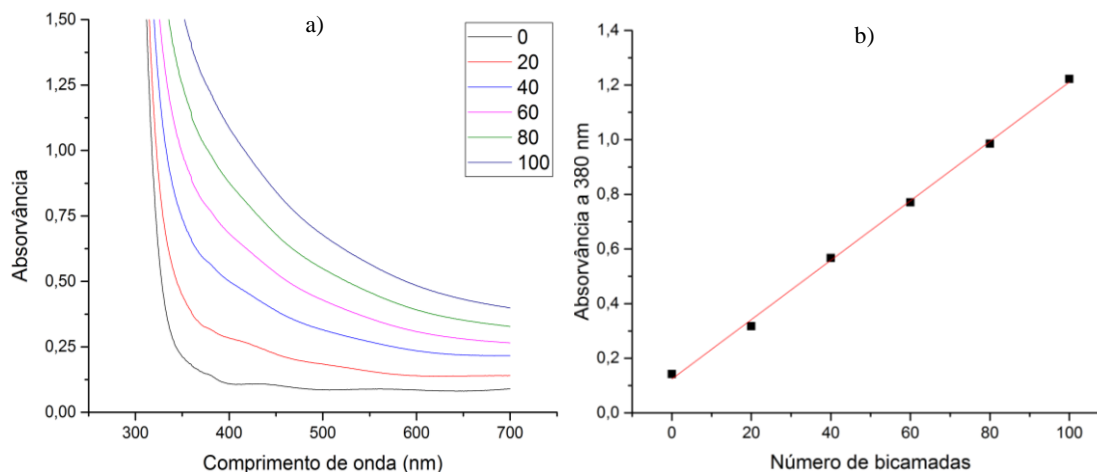
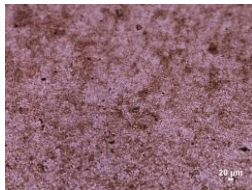
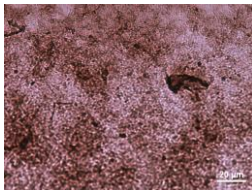
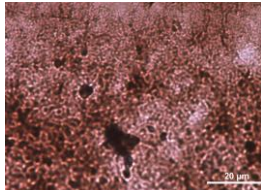


Figura 4.12. Curvas de absorvância em função do número de bicamadas de PEI/GO com 2 pulverizações de cada composto num substrato de vidro com FTO a 6 cm de distância do pulverizador para 100 bicamadas em a) e absorvância em função do número de bicamadas a 380 nm em b).

Tabela 4.12. Imagens correspondentes a 100 bicamadas de PEI/GO sobre vidro com FTO fabricadas pela técnica de camada por camada por *spray* obtidas a partir de microscopia óptica

	10x	50x	100x
100 bicamadas PEI/GO			

### 4.3 Conclusões

Nos filmes de PAH/GO depositados a partir da técnica LbL clássica em substratos de quartzo ocorre a formação de agregados quando o substrato de quartzo é mergulhado na solução de GO durante 30 e 60 s. No caso dos substratos de vidro com FTO, a quantidade de PAH/GO adsorvido na superfície diminui com o aumento do tempo de adsorção. Estes resultados podem ser justificados pela diferença entre as morfologias das superfícies dos substratos.

A técnica de LbL por *spray* apresentou melhorias significativas na adsorção e homogeneidade dos filmes de PAH/GO, tendo sido efectuado um estudo da absorvância dos filmes de PAH/GO com diferentes parâmetros experimentais num substrato de quartzo, onde foi variada a distância do pulverizador ao substrato e o número de pulverizações por cada bicamada. Verificou-se, assim, que para distâncias superiores a 6 cm com duas pulverizações de cada composto, as bicamadas ficam dispersas nos substratos e que para distâncias inferiores a 6 cm se formam agregados. No entanto, as curvas de absorvância relativas à pulverização a uma distância de 8 cm do substrato indicaram que as soluções possivelmente continham agregados e por isso

verificou-se um aumento da absorvância relativamente aos filmes obtidos com uma distância de 6 cm.

Relativamente ao número de pulverizações demonstrou-se que se formam agregados quando os substratos são pulverizados 3 ou 4 vezes com cada composto a uma distância de 6 cm. No caso de 1 pulverização de cada composto para curtas distâncias (a 2 e 6 cm) formam-se filmes pouco homogéneos e com agregados. No entanto, quando o substrato é pulverizado 2 vezes a uma distância de 6 cm, formam-se filmes homogéneos com um crescimento linear, concluindo assim que estas são as condições ideais para a deposição.

Estes resultados foram também confirmados através da análise por AFM, onde se observou a formação de agregados para filmes de  $(PAH/GO)_3$  em substratos de quartzo com 3 pulverizações de cada composto comparativamente com os filmes de  $(PAH/GO)_3$  com 2 pulverizações por composto, resultando numa rugosidade média quadrática e rugosidade média de 0.628 nm e 0.51 nm, para 3 pulverizações e 3.37 nm e 2.73 nm para 2 pulverizações, respectivamente.

Os vários ensaios realizados de modo a otimizar a adsorção dos filmes de PAH/GO, nomeadamente o estudo do seu crescimento sobre substratos de vidro com ITO e  $TiO_2$ , bem como em substratos de vidro com FTO após tratamento térmico, ou a secagem entre cada camada com azoto ou a deposição de filmes sobre GO, não são eficazes na promoção da adsorção destes filmes. O processo de descarga de barreira dielétrica mostrou ser eficiente na redução do ângulo de contacto, todavia não favoreceu a adsorção dos filmes de PAH/GO na superfície do vidro com FTO.

A deposição de uma bicamada de PEI/GO através da técnica LbL clássica, previamente à deposição do filme de PAH/GO não contribuiu para a adsorção do filme. No entanto, a deposição de filmes de PEI/GO através da técnica LbL por *spray*, demonstrou um aumento significativo da homogeneidade e do crescimento dos filmes, sendo que este comportamento se mantém mesmo para um número elevado de bicamadas



## Capítulo 5. Caracterização eléctrica

Neste capítulo são apresentados e discutidos os dados experimentais correspondentes às medições eléctricas através de espectroscopia de impedância, para filmes de PAH/GO, PEI/GO (*spray*) e TiO<sub>2</sub> (*sputtering*) em substratos de vidro com eléctrodos interdigitados de ouro. É também efectuada a análise das curvas I-V (corrente-tensão) dos dispositivos desenvolvidos.

Todas as medições realizadas neste capítulo foram efectuadas à temperatura e pressão ambiente.

### 5.1 Análise por espectroscopia de impedância

Na figura 5.1 estão representadas as curvas de impedância, ângulo e tangente de perdas em função da frequência para filmes de (PAH/GO)<sub>20</sub> depositados sobre substratos de vidro com eléctrodos interdigitados de ouro sem interacção com luz. É possível observar uma diminuição da impedância, ângulo de fase e tangente de perdas com o aumento da frequência, o que demonstra que o filme se torna mais condutor para frequências mais elevadas e que com o aumento da frequência a energia dissipada como calor diminui até atingir o seu mínimo em 10<sup>5</sup> Hz.

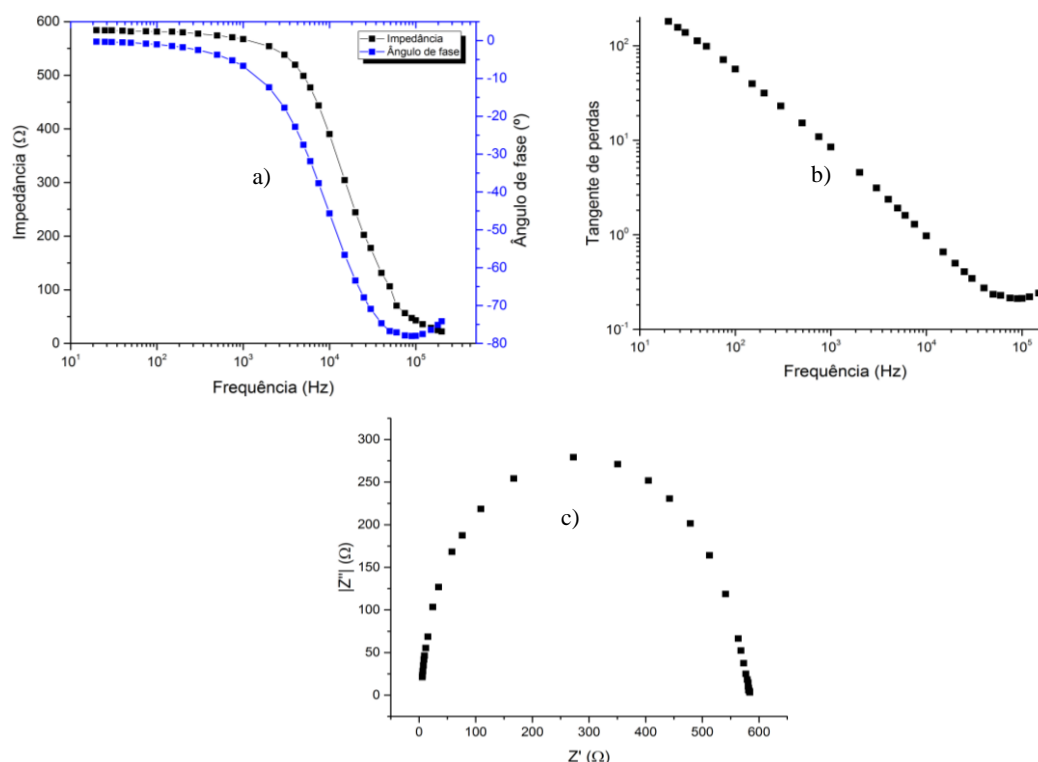


Figura 5.1 Impedância e ângulo de fase em função da frequência para substratos de vidro com eléctrodos interdigitados de ouro com filme de (PAH/GO)<sub>20</sub> em a), Tangente de perdas em função da frequência e valor absoluto da componente imaginária da impedância em função da componente real para a mesma amostra em b) e c), respectivamente.

Foram também fabricados dispositivos em substratos de vidro com eléctrodos interdigitados de ouro com um filme com 5 bicamadas de PEI/GO, estando as curvas de impedância em função frequência, valor absoluto da componente imaginária sobre a componente real e tangente de perdas para várias medições apresentadas na figura 5.2 a), b) e c), respectivamente. Tal como na figura 5.1 é possível observar uma diminuição da impedância com o aumento da frequência, bem como uma redução da energia dissipada com o aumento da frequência. A impedância do filme de PEI/GO é inferior à impedância do filme de PAH/GO apresentado na figura 5.1 para baixas frequências, o que demonstra que este dispositivo apresenta uma maior condutividade que o filme de PAH/GO. No entanto, o número de bicamadas depositadas em cada amostra influencia este resultado, visto que, o dispositivo apresentado na figura 5.2 tem quatro vezes menos bicamadas que o dispositivo com filme de PAH/GO. A análise da reprodutibilidade do sistema está representada na figura 5.2 d), sendo possível verificar que mesmo garantindo condições experimentais semelhantes a impedância diminui, o que significa que ocorreu um aumento na condução do filme de PEI/GO durante as várias medições.

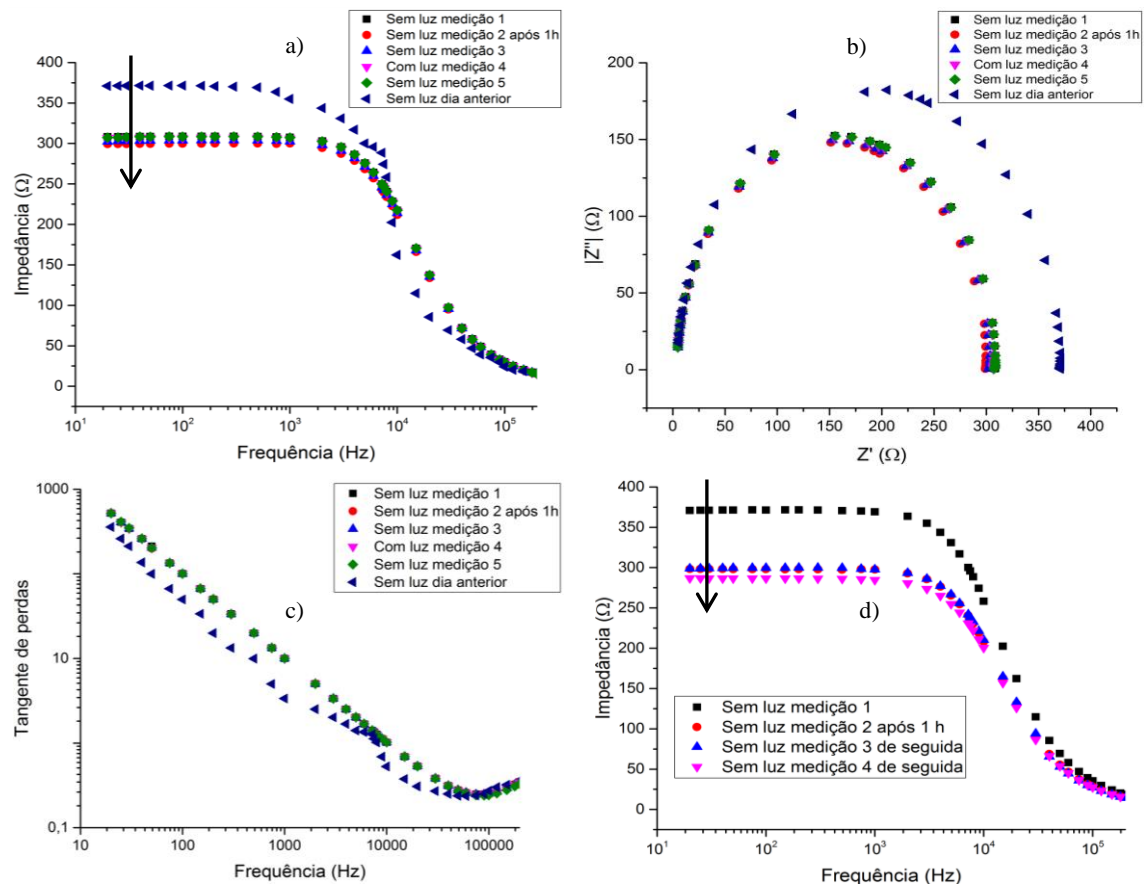


Figura 5.2 a) Impedância em função da frequência para um dispositivo com um filme de (PEI/GO)<sub>5</sub> em substrato com eléctrodos interdigitados de ouro medido em dois dias diferentes em a), valor absoluto da componente imaginária da impedância em função da componente real em b), correspondente tangente de perdas em c) e análise da reprodutibilidade deste sistema em d).

Na figura 5.3 é observada uma diminuição gradual da impedância com o aumento da frequência o que demonstra novamente que o filme se torna mais condutor para frequências mais elevadas. É importante referir que existe uma diferença de cerca de cinco ordens de grandeza entre os valores de impedância apresentados nesta figura comparativamente com a figura 5.1 a) e 5.2 a), o que leva à conclusão que o filme de  $\text{TiO}_2$  apesar de ser um semiconductor tem um comportamento praticamente isolante quando depositado sobre o substrato de vidro com os eléctrodos interdigitados de ouro. Outro factor que pode contribuir para esta diferença nas medidas obtidas, é a homogeneidade dos filmes depositados, visto que ao depositar os filmes de PAH/GO formaram-se agregados na superfície do substrato, evidenciando a divergência entre a quantidade de PAH e GO adsorvido em diferentes zonas do substrato, contrariamente ao filme de  $\text{TiO}_2$ , sendo assim possível inferir que as medições relativas ao filme de PAH/GO são menos fiáveis que as obtidas para o filme de  $\text{TiO}_2$ .

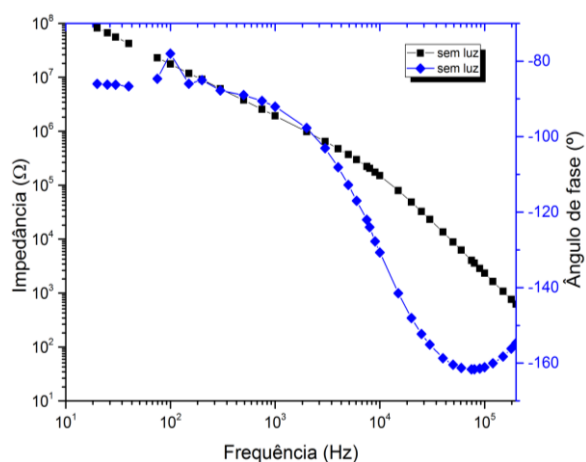


Figura 5.3 Impedância e ângulo de fase em função da frequência para um filme de  $\text{TiO}_2$  em substrato de vidro com eléctrodos interdigitados de ouro

## 5.2 Análise dos dispositivos desenvolvidos

Na figura 5.4 estão representadas as curvas I-V para três dispositivos com a estrutura  $(\text{FTO}/\text{PEI}/\text{GO}/\text{TiO}_2/\text{Al})_{20}$  após produção e sem interacção com radiação. Embora à partida seja esperado que os filmes tenham a mesma espessura, a presença de agregados pode ter levado a regiões com diferentes espessuras. Tendo em conta esta possível diferença na espessura do filme depositado, poderá ter ocorrido curto circuito das amostras levando ao comportamento errático observado na figura 5.4 a). No entanto, com um dispositivo fabricado de forma semelhante, foram obtidas curvas I-V para diferentes condições experimentais (sem luz, luz forte, luz ambiente) onde é verificado um comportamento mais próximo do esperado em b), sendo possível observar um aumento da corrente quando o dispositivo está exposto à luz em relação às restantes condições experimentais para tensões positivas. O mesmo comportamento é verificado para tensões negativas, no entanto quando o dispositivo interage com a luz ambiente ocorre um aumento da corrente no circuito, indicando um aumento dos portadores de carga.

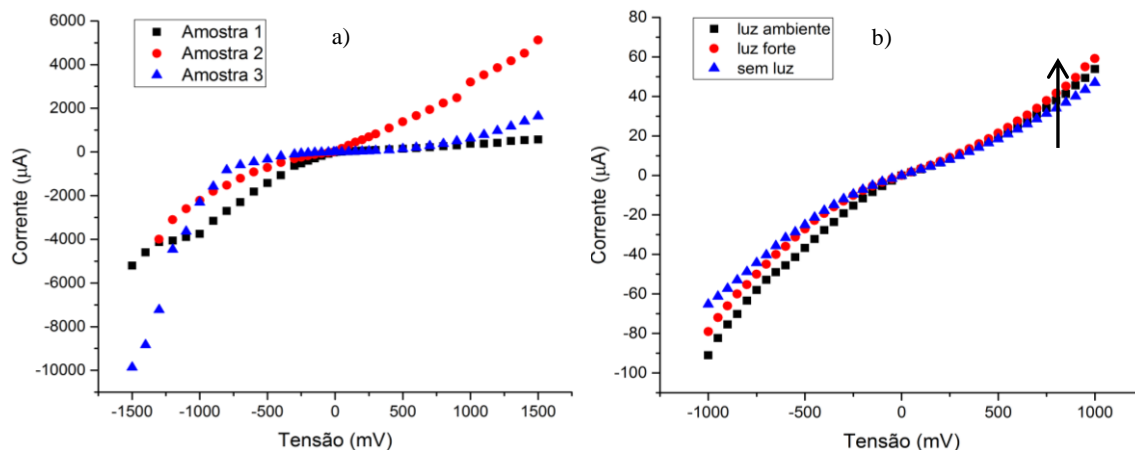


Figura 5.4. Caracterização eléctrica para vários dispositivos com a arquitectura (FTO/PEI/GO/TiO<sub>2</sub>/Al)<sub>20</sub> sem interacção de radiação com o dispositivo em a) e com luz ambiente, luz forte e sem luz em b)

Na figura 5.5 estão apresentadas as curvas I-V para o dispositivo (FTO/PEI/GO/Al)<sub>100</sub> para diferentes condições experimentais. Este dispositivo apresenta um comportamento praticamente óhmico na medição 1 e 2, tornando-se mais próximo da curva I-V característica de um díodo na medição 3. É possível verificar que existe uma alteração das curvas características do dispositivo ao longo das medições, o que significa que ocorreu uma mudança nos materiais utilizados, possivelmente a degradação do GO.

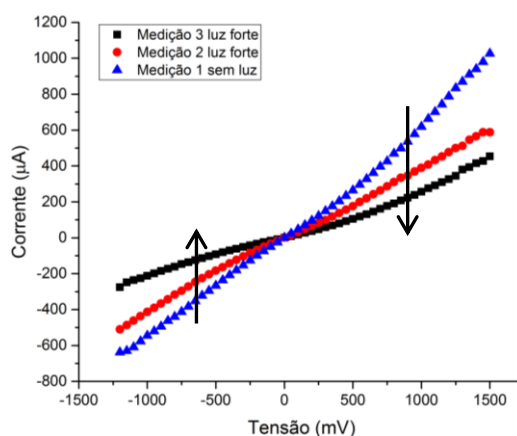


Figura 5.5. Curvas I-V correspondente a três medições do dispositivo com a arquitectura (FTO/PEI/GO/Al)<sub>100</sub>, tendo sido efectuado primeiro a medição sem luz e duas medições com luz proveniente da lâmpada de halogéneo

Na figura 5.6 estão apresentadas as curvas I-V para dois dispositivos onde foi depositado uma camada de GO através de derramamento e um eléctrodo de alumínio por evaporação térmica em a) e sobre a camada de GO foi também depositado TiO<sub>2</sub> em b). Quando aplicadas tensões positivas, as curvas I-V apresentam um comportamento semelhante para diferentes condições experimentais em a), ao contrário de b), em que na primeira medição o dispositivo apresenta uma condução mais elevada que as restantes, mesmo sem a interacção com a luz, degradando-se nas medições seguintes. Para tensões negativas existe uma separação das curvas para diferentes condições experimentais, o que pode ser constatado na figura 5.6 a), havendo uma maior



corrente quando está a incidir luz na amostra. Em b) a primeira e terceira medição apresentam um comportamento semelhante, havendo uma redução da corrente para a medição 2. Estes dispositivos apresentam uma curva I-V semelhante a de um díodo.

É interessante notar que o comportamento das curvas I-V para o dispositivo com  $\text{TiO}_2$  apresenta maior estabilidade, possivelmente devido ao facto de cobrir toda a superfície homogeneamente, visto que, quanto maior a concentração da solução derramada mais fissuras se formam de acordo com os resultados obtidos por (Farinha, 2016)<sup>88</sup>, levando a que possa ocorrer curto-circuito no dispositivo.

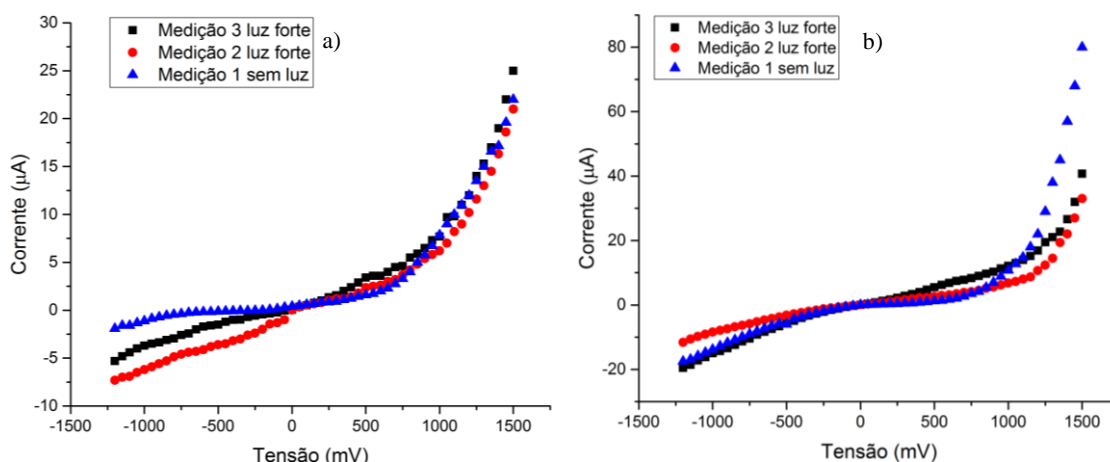


Figura 5.6. Curvas I-V correspondentes a dispositivos com uma arquitectura (FTO/GO/Al) em a) e (FTO/GO/ $\text{TiO}_2$ /Al) em b), tendo o filme de GO sido depositado por derramamento com concentração de  $10^{-1}$  M

De seguida, foram depositadas 30 bicamadas de PEI/GO em vez das 20 apresentadas na figura 5.4. Este aumento teve como motivação, aumentar a espessura das amostras para garantir que não ocorre curto-circuito entre os contactos e aumentar o campo eléctrico suportado pelo filme, tal como referido por Zimmermann et al.<sup>89</sup> As medições para os dispositivos de (FTO/PEI/GO/Al)<sub>30</sub> foram efectuadas em dois dias diferentes, sendo as medições sem luz, luz ambiente e luz feitas por esta ordem e no dia seguinte foram novamente efectuadas medições com e sem luz, de modo a verificar se o dispositivo tem um comportamento reproduzível. As curvas I-V destes dispositivos estão apresentadas na figura 5.7, estando os eixos em escala linear em a) e logarítmica em b). Em ambas as figuras é observável uma diminuição da corrente no circuito para a mesma tensão, o que demonstra a degradação do dispositivo em medições sucessivas. É também possível verificar pela figura 5.7 que o comportamento destes dispositivos não é óhmico.

Após 17 horas o dispositivo demonstra um comportamento semelhante para as cinco medições, independentemente da luz incidente, sendo isto observável na figura 5.7. Foram realizados medições após 48 horas, no entanto, não foi verificado nenhuma alteração no comportamento e por esse motivo não serão apresentados os resultados correspondentes.

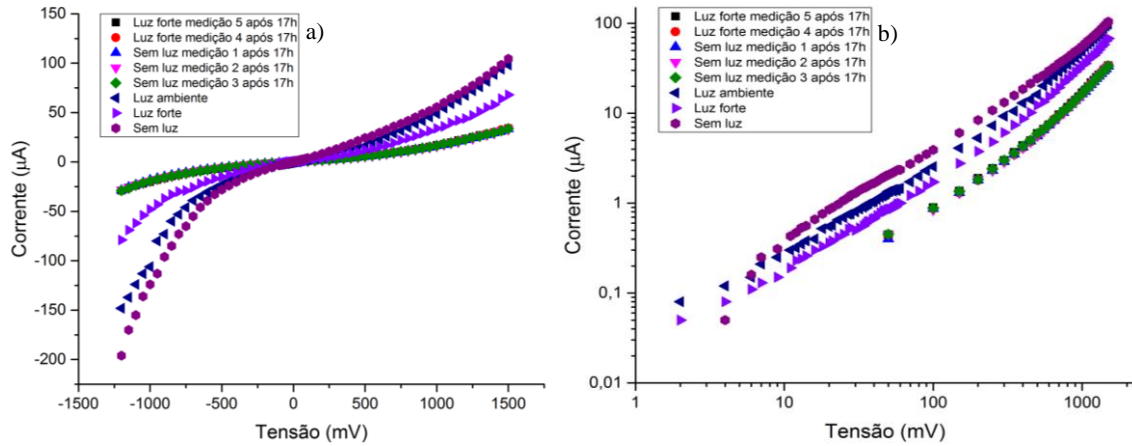


Figura 5.7. Curvas I-V correspondentes a dispositivos com uma arquitectura (FTO/PEI/GO/Al)<sub>30</sub> com 3 medições consecutivas realizadas na seguinte ordem: sem luz, luz ambiente e luz forte, sendo as seguintes 5 medições realizadas após cerca de 17h de o dispositivo ter sido produzido em a) e representação logarítmica dos resultados anteriormente descritos em b).

De modo a estudar o papel da camada inorgânica foi fabricado um dispositivo com uma arquitectura (FTO/PEI/GO/TiO<sub>2</sub>/Al)<sub>30</sub>, sendo este semelhante ao dispositivo apresentado na figura 5.7 com a adição de uma camada de TiO<sub>2</sub> sobre a camada de PEI/GO. As curvas I-V correspondentes a deste dispositivo estão apresentadas na figura 5.8, onde é possível observar uma mudança na curva I-V, principalmente após o fabrico do dispositivo, sendo este comportamento semelhante ao observado na célula (FTO/PEI/GO/Al)<sub>30</sub> apresentada na figura 5.7. Esta alteração aparenta ser relativamente mais gradual que a observada anteriormente, o que pode indicar que a camada de TiO<sub>2</sub> protege a camada orgânica, funcionando assim de modo semelhante a um encapsulamento. Após 21 horas o dispositivo aparenta ter uma resposta semelhante independentemente das condições experimentais. Contudo, 45 horas após ter sido fabricado, este dispositivo apresenta uma alteração particular no seu comportamento eléctrico ao interagir com a luz, sendo possível observar um aumento da corrente a partir de cerca de 600 mV distinto das restantes condições experimentais. Esta alteração pode ser justificada caso tenha ocorrido a redução do GO devido à interacção com a luz ao longo das 45 horas, visto que o óxido de grafeno reduzido é mais condutor que o óxido de grafeno.<sup>41,90</sup> A reacção química relativa à redução do óxido de grafeno pode também ter sido catalisada devido à camada de TiO<sub>2</sub>.<sup>91</sup> No dia seguinte foram também efectuadas medições apesar do dispositivo não demonstrar alterações independentemente das condições experimentais.

Este dispositivo apresentou sempre um comportamento eléctrico semelhante às curvas I-V dos díodos, o que demonstra a natureza semicondutora deste dispositivo.

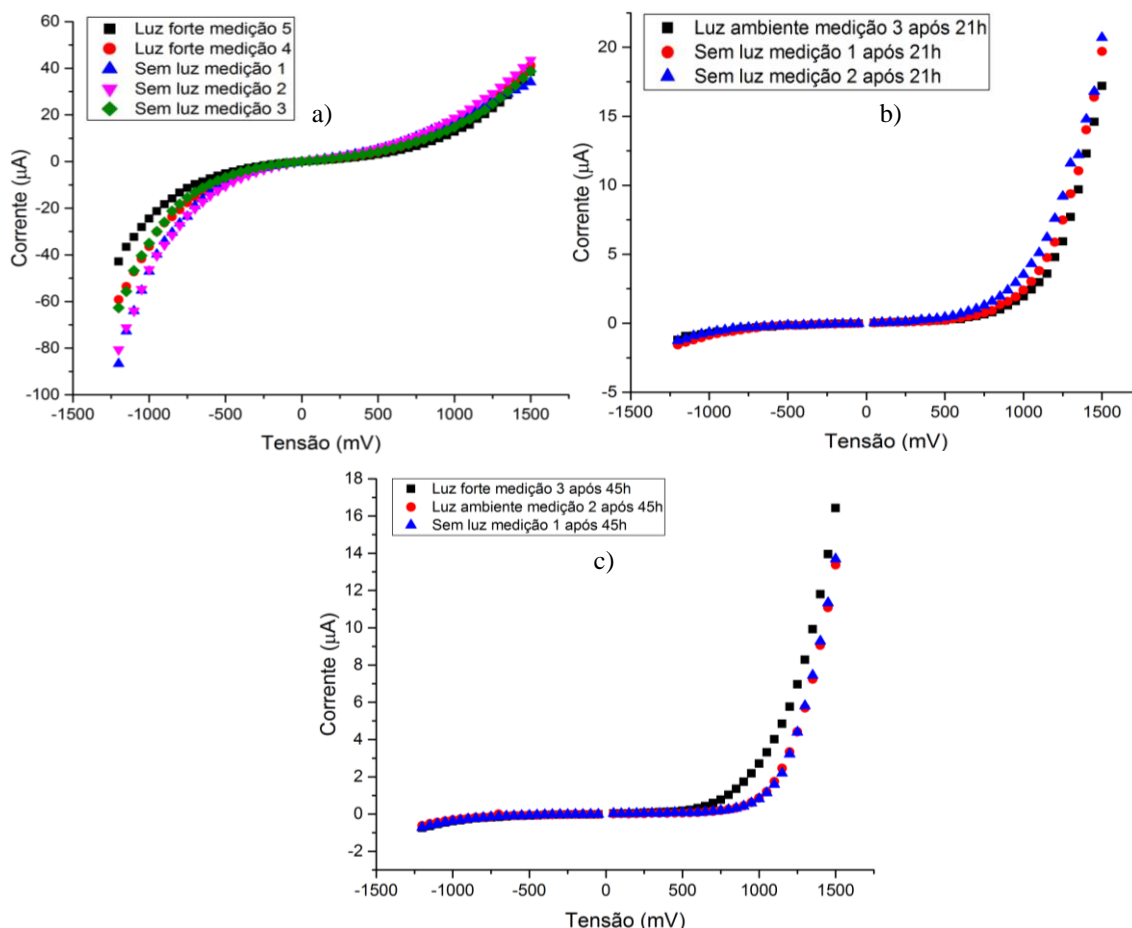


Figura 5.8 Curvas I-V correspondentes a dispositivos com uma arquitectura (FTO/PEI/GO/TiO<sub>2</sub>/Al)<sub>30</sub> com 5 medições consecutivas com diferentes condições experimentais imediatamente após a produção do dispositivo em a) e 3 medições consecutivas do mesmo dispositivo realizadas após 21 e 45h em b) e c), respectivamente.

### 5.3 Conclusões

A análise de filmes de PAH/GO, PEI/GO e TiO<sub>2</sub> sobre substratos de vidro com eléctrodos interdigitados de ouro, por espectroscopia de impedância demonstrou que os filmes tornam-se mais condutores com o aumento da frequência. É também possível observar uma diminuição da energia dissipada como calor (tangente de perdas) com um aumento da frequência nos filmes de PAH/GO e PEI/GO atingindo um mínimo em ambos os casos a uma frequência de cerca de 10<sup>5</sup> Hz. No caso dos filmes de PEI/GO verificou-se que ao longo das medições a condução destes dispositivos diminui. O filme de TiO<sub>2</sub> apresenta uma impedância muito elevada comparativamente com os filmes orgânicos discutidos anteriormente, o que significa que este se comporta como isolante. Um factor que pode contribuir para esta diferença é a homogeneidade dos filmes, visto que, a deposição dos filmes de PAH/GO forma alguns agregados.

Relativamente às curvas I-V características de cada dispositivo, é possível observar que um dos dispositivos desenvolvidos com a configuração (FTO/PEI/GO/TiO<sub>2</sub>/Al)<sub>20</sub> altera o seu comportamento para as diferentes condições experimentais, aumentando a condução na seguinte

ordem: sem luz, luz ambiente e com luz, para tensões positivas. No entanto, para tensões negativas o dispositivo apresenta uma maior condução quando está exposto à luz ambiente, indicando um aumento dos portadores de carga. As curvas I-V correspondentes aos restantes dispositivos com esta arquitectura apresentaram um comportamento errático, possivelmente devido a diferenças na espessura dos filmes levando a que ocorra o curto circuito dos dispositivos.

O dispositivo com a configuração (FTO/PEI/GO/Al)<sub>100</sub> evidencia um comportamento óhmico durante as primeiras duas medições (sem luz e com luz, respectivamente), mas na terceira medição a sua curva I-V apresentou uma curva semelhante a um díodo. A redução da corrente para o mesmo valor de tensão, pode estar relacionada com a degradação do dispositivo.

Nos dispositivos onde o GO foi depositado por derramamento (FTO/GO/Al e FTO/GO/TiO<sub>2</sub>/Al) é possível observar uma alteração do seu comportamento eléctrico quando interage com a radiação. No entanto, durante as medições verifica-se uma degradação destes dispositivos. É interessante notar que o dispositivo com TiO<sub>2</sub> apresenta maior estabilidade, possivelmente devido à deposição desta camada ser mais homogénea, cobrindo toda a superfície uniformemente.

De modo, a evitar que ocorram curto circuitos das amostras foram produzidos dispositivos com 30 bicamadas de PEI/GO. No caso do dispositivo de (FTO/PEI/GO/Al)<sub>30</sub> foi possível observar uma degradação ao longo das várias medições, não demonstrando alteração do seu comportamento eléctrico ao incidir luz no dispositivo. Quando é adicionada uma camada de TiO<sub>2</sub> verificou-se uma degradação semelhante após o dispositivo ser produzido, no entanto 45 horas após a sua produção, constatou-se que quando um foco de luz incide neste dispositivo e é aplicada uma tensão positiva, a corrente aumenta significativamente comparativamente com as restantes condições experimentais, demonstrando que de facto é fotossensível. Esta alteração pode estar relacionada com a redução do GO devido à interacção de radiação com a camada orgânica e com o TiO<sub>2</sub>.

## Capítulo 6. Conclusões e Perspectivas futuras

### 6.1 Conclusões

Esta dissertação teve como objectivo a caracterização e desenvolvimento de dispositivos solares híbridos utilizando filmes finos de GO devido às suas propriedades eléctricas e ópticas, com  $\text{TiO}_2$ . Foram também utilizados outros polielectrólitos na formação das camadas orgânicas, tais como o PAH e o PEI. Estes filmes foram depositados através da técnica LbL clássica e *spray*, tendo sido realizados vários ensaios de modo a estudar da adsorção destes compostos em diferentes substratos a partir das duas técnicas.

De forma, a estudar o crescimento destes filmes de PAH/GO e PEI/GO foi utilizada espectrofotometria UV-Vis. Esta técnica de análise permitiu acompanhar o crescimento dos filmes nos vários substratos, tendo sido observado a formação de agregados para os filmes de PAH/GO depositados por LbL clássico em substratos de quartzo submersos durante 30 e 60 s. No entanto, quando estes filmes foram depositados nos substratos de vidro com FTO verificou-se uma diminuição da absorvância com o aumento do tempo de adsorção, possivelmente devido à diferença entre as morfologias dos substratos, sendo estes resultados confirmados através da análise por microscopia óptica.

Foi também efectuada uma caracterização do crescimento dos filmes de PAH/GO depositados pela técnica LbL *spray*, onde se verificou que os parâmetros experimentais ideais para uma adsorção homogénea do filme correspondem a 2 pulverizações de cada composto, com uma distância de 6 cm entre o pulverizador e a amostra. Foi também efectuada uma caracterização morfológica de filmes depositados num substrato de quartzo por esta técnica a partir de microscopia de força atómica, a partir da qual foi determinada a rugosidade média e rugosidade quadrática média dos diferentes filmes, correspondendo respectivamente aos valores 3.37 nm e 2.73 nm para o filme de  $(\text{PAH/GO})_3$  com 2 pulverizações, 0.628 nm e 0.51 nm para o filme de  $(\text{PAH/GO})_3$  com 3 pulverizações e 7 nm e 5.61 nm para o filme com 2 pulverizações de GO.

De modo a otimizar a adsorção dos filmes de PAH/GO foram testadas diferentes abordagens, nomeadamente o estudo do seu crescimento sobre substratos de vidro com ITO e  $\text{TiO}_2$ , bem como em substratos de vidro com FTO após tratamento térmico, ou a secagem entre cada camada com azoto ou a deposição de filmes sobre GO e ainda o processo de descarga de barreira dieléctrica. No entanto, nenhuma das abordagens promoveu um aumento significativo da adsorção destes filmes.

Após substituir o PAH pelo PEI verificou-se um aumento substancial na adsorção dos filmes de PEI/GO, obtendo-se assim filmes uniformes com um crescimento linear. De modo, a otimizar o dispositivo foi também depositada uma camada de  $\text{TiO}_2$  através de *sputtering*, evitando a degradação da camada orgânica ao interagir com as condições atmosféricas, bem como auxiliar a redução do óxido de grafeno.

Na análise por espectroscopia de impedância verificou-se que os filmes de PAH/GO, PEI/GO e  $\text{TiO}_2$  se tornam mais condutores e dissipam menos energia com o aumento da frequência. Verificou-se também que os filmes de  $\text{TiO}_2$  são mais isolantes que os filmes de PAH/GO e PEI/GO, apresentando uma impedância muito elevada, que pode ser atribuída à elevada homogeneidade dos filmes de  $\text{TiO}_2$  comparativamente com os restantes filmes orgânicos, que geralmente apresentam a formação de agregados na superfície do substrato.

Na medição das curvas I-V dos vários dispositivos verificou-se que um dos dispositivos solares com a configuração  $(\text{FTO}/\text{PEI}/\text{GO}/\text{TiO}_2/\text{Al})_{20}$ , demonstrou um aumento da corrente quando aplicada uma tensão positiva ao interagir com o foco de luz, comparativamente com as condições experimentais sem luz e luz ambiente. No entanto, este comportamento não se verificou para tensões negativas. O mesmo se sucedeu nos dispositivos onde o GO foi depositado por derramamento ( $\text{FTO}/\text{GO}/\text{Al}$  e  $\text{FTO}/\text{GO}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ ), sendo possível observar a degradação do dispositivo ao longo das medições. As curvas I-V destes dispositivos apresentam um comportamento semelhante a um díodo. No entanto, as curvas I-V do dispositivo com uma camada de  $\text{TiO}_2$  demonstram uma maior estabilidade. Os restantes dispositivos com a configuração  $(\text{FTO}/\text{PEI}/\text{GO}/\text{TiO}_2/\text{Al})_{20}$  não demonstraram um comportamento semelhante ao discutido anteriormente, possivelmente devido às diferenças na espessura dos filmes levando que o dispositivo esteja em curto circuito, justificando assim as correntes elevadas comparativamente com as restantes arquitecturas utilizadas. O dispositivo com 100 bicamadas de PEI/GO, demonstrou um comportamento praticamente óhmico durante as primeiras duas medições, aproximando-se de uma curva I-V semelhante a um díodo na terceira medição. A alteração das curvas possivelmente também está associada à degradação do GO presente na camada orgânica. Finalmente apesar de nos dispositivos  $(\text{FTO}/\text{PEI}/\text{GO}/\text{Al})_{30}$  não ser verificada nenhuma alteração do seu comportamento eléctrico para as diferentes condições experimentais testadas, é possível observar que quando é adicionada a camada de  $\text{TiO}_2$  sobre a camada orgânica ocorre um aumento significativo da corrente no dispositivo para tensões positivas. Esta alteração apenas ocorreu nas medições efectuadas 45 horas após o dispositivo estar exposto às condições atmosféricas, provavelmente devido à redução do GO, sendo esta alteração possivelmente auxiliada pela camada de  $\text{TiO}_2$  juntamente com a interacção com o foco de luz.

Podemos assim concluir que o objectivo proposto neste projecto foi alcançado, visto que, foram produzidos dispositivos solares nos quais se verifica uma alteração significativa do seu comportamento ao interagir com o foco de luz utilizado, comparativamente com as restantes condições experimentais. Os resultados apresentados permitem ainda afirmar que os métodos de deposição, arquitectura e materiais utilizados no desenvolvimento destes dispositivos são promissores para o fabrico de células solares híbridas.

## 6.2 Perspectivas futuras

De modo, a garantir que existe maior controlo nos parâmetros experimentais utilizados na deposição da camada orgânica seria interessante a elaboração de um sistema automático para a deposição LbL por *spray*, para permitir um estudo mais aprofundado dos parâmetros de deposição, tais como, tempo de pulverização, dispersão do *spray*, entre outros.

Sugere-se também a produção de dispositivos com diferentes arquitecturas como, por exemplo, a arquitectura *tandem*, permitindo assim uma maior absorção do espectro solar, juntamente com a introdução de camadas intermédias para favorecer o transporte das cargas para os eléctrodos, aumentando a eficiência geral do dispositivo. A optimização do encapsulamento destes dispositivos é também particularmente importante, visto que, ao entrarem em contacto com as condições atmosféricas se degradam rapidamente.

Outra proposta é a utilização de materiais diferentes na camada fotoactiva, tais como, a substituição do óxido de grafeno, por óxido de grafeno reduzido e a substituição do PEI por outro polieletrólito que permita um controlo mais simples da concentração utilizada e que absorva radiação na banda do visível.

## 6.3. Trabalhos no âmbito da Tese

**Comunicação em poster:** "Development and characterization of thin films of graphene oxide organic devices by layer-by-layer technique to capture solar energy", I.C.C. Assunção, **P. Custódio**, Q. Ferreira, P. A. Ribeiro, M. Raposo, S. Sério, 2nd Workshop HeavyMetals: from the Environment to the Man, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Caparica Portugal, 21-22 March, 2016





## Referências bibliográficas

1. Serrano, E., Rus, G. & García-Martínez, J. Nanotechnology for sustainable energy. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **13**, 2373–2384 (2009).
2. Yin, Z. *et al.* Graphene-Based materials for solar cell applications. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–19 (2014).
3. Assunção, I. C. C. Desenvolvimento de Dispositivos Orgânicos de Óxido de Grafeno para Conversão de Energia Solar. (FCT-UNL, 2016).
4. A. E. Becquerel. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. *Comptes Rendus des Séances Hebd.* **9**, 561–567 (1839).
5. Office, U. S. G. P., Technical, N., Service, I., Hersch, P. & Zweibel, K. Basic photovoltaic principles and methods. 71 (1982).
6. Chapin, D. M., Fuller, C. S. & Pearson, G. L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J. Appl. Phys.* **25**, 676–677 (1954).
7. Goetzberger, A., Hebling, C. & Schock, H.-W. Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **40**, 1–46 (2003).
8. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. & Dunlop, E. D. Solar cell efficiency tables (Version 45). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **23**, 1–9 (2015).
9. Brown, G. F. & Wu, J. Third generation photovoltaics. *Laser Photonics Rev.* **3**, 394–405 (2009).
10. Green, M. a. Third generation photovoltaics: Solar cells for 2020 and beyond. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **14**, 65–70 (2002).
11. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
12. Huang, J. & Huang, H. in *Organic and hybrid Solar cells* (eds. Huang, H. & Huang, J.) 342 (Springer, 2014).
13. Kearns, D. & Calvin, M. Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Organic Laminated Systems. *J. Chem. Phys.* **29**, 950–951 (1958).
14. Tang, C. W. Two layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
15. You, J. *et al.* A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nat. Commun.* **4**, 1446 (2013).
16. Yuan, J., Gallagher, A., Liu, Z., Sun, Y. & Ma, W. High-efficiency polymer–PbS hybrid solar cells via molecular engineering. *J. Mater. Chem. A* **3**, 2572–2579 (2015).
17. Wright, M. & Uddin, A. Solar Energy Materials & Solar Cells Organic — inorganic hybrid solar cells : A comparative review. **107**, 87–111 (2012).
18. Roland, S. *et al.* Hybrid Organic / Inorganic Thin-Film Multijunction Solar Cells Exceeding 11 % Power Conversion Efficiency. 1–6 (2015).

19. Xu, Q. *et al.* Solution-Processed Highly Conductive PEDOT:PSS/AgNW/GO Transparent Film for Efficient Organic-Si Hybrid Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 3272–3279 (2015).
20. Chen, Z. *et al.* From planar-heterojunction to n-i structure: an efficient strategy to improve short-circuit current and power conversion efficiency of aqueous-solution-processed hybrid solar cells. *Energy Environ. Sci.* **6**, 1597–1603 (2013).
21. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050–6051 (2009).
22. Walsh, A., Padure, N. P. & Il Seok, S. Physical chemistry of hybrid perovskite solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6050–6051 (2016).
23. Wang, K., Liu, C., Du, P., Zheng, J. & Gong, X. Bulk Heterojunction Perovskite Hybrid Solar Cells with Large Fill-Factor. *Energy Environ. Sci.* (2015).
24. Zhou, Y., Eck, M. & Krüger, M. Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells : State of the Art , Challenges and Perspectives. (2011).
25. Saunders, B. R. & Turner, M. L. Nanoparticle-polymer photovoltaic cells. *Adv. Colloid Interface Sci.* **138**, 1–23 (2008).
26. Greenham, N. C. *Hybrid Polymer / Nanocrystal Photovoltaic Devices*. in *Organic Photovoltaics* (2008).
27. Seo, J. H. *et al.* High efficiency inorganic/organic hybrid tandem solar cells. *Adv. Mater.* **24**, 4523–7 (2012).
28. Harris, F. W. Introduction To Polymer Science. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.* **25**, 837–843 (1984).
29. Hümmelgen, I. a., Roman, L. S. & Lima, J. R. De. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. *Polímeros* **8**, 55–63 (1998).
30. Andrew, J. P. & Allison, C. in *Polymer Chemistry: Properties and Applications* 1–43 (Hanser, 2006).
31. Inzelt, G. *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*. (Springer, 2008).
32. Barford, W. Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers. *Quantum* **24**, 259 (2005).
33. Oosawa, F. *Polyelectrolytes*. *Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015* **1**, (Marcel Dekker, INC, 1971).
34. Radeva, R. *Physical chemistry of polyelectrolytes*. *Polymer Bulletin* **19**, (1988).
35. De Villiers, M. M., Otto, D. P., Strydom, S. J. & Lvov, Y. M. Introduction to nanocoatings produced by layer-by-layer (LbL) self-assembly. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **63**, 701–715 (2011).
36. Silva, H. D. S. E. Estudo da adsorção de polieletrólitos e do ordenamento molecular de filmes poliméricos automontados através da óptica não-linear. 154 (2010).
37. Allen, M. J., Tung, V. C. & Kaner, R. B. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chem. Rev.* **110**, 132–145 (2010).

38. Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R. & Kang, Y. S. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **35**, 52–71 (2010).
39. Young, A. F., Zhang, Y. & Kim, P. in *Physics of Graphene* (eds. Aoki, H. & Dresselhaus, M. S.) 350 (2014).
40. Zhao, J., Liu, L. & Li, F. *Graphene Oxide: Physics and Applications*. (2014).
41. Yang, Y. *et al.* Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **102**, 1–72 (2016).
42. Khatee, A. & Mansoori, G. A. *Nanostructured Titanium Dioxide Materials*. (2012).
43. Sérgio, S., Melo Jorge, M. E., Maneira, M. J. P. & Nunes, Y. Influence of O<sub>2</sub> partial pressure on the growth of nanostructured anatase phase TiO<sub>2</sub> thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Mater. Chem. Phys.* **126**, 73–81 (2011).
44. Sérgio, S. *et al.* Spectroscopic studies of anatase TiO<sub>2</sub> thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Chem. Phys. Lett.* **508**, 71–75 (2011).
45. Smith, R. N., McCormick, M., Barrett, C. J., Reven, L. & Spiess, H. W. NMR Studies of PAH / PSS Polyelectrolyte Multilayers Adsorbed onto Silica. *Society* 4830–4838 (2004).
46. Duarte, A. A. Andreia Arrimar Duarte Storage of Water Molecules into Biomimetic Heterostructures : The Role of Roughness Dissertation to obtain the PhD Degree in Biomedical Engineering. (2014).
47. Siemens, W. Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendraht. *Phys. Chem* **102**, (1857).
48. Kogelschatz, U. Dielectric-barrier discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* **23**, 1–46 (2003).
49. Iler, R. K. Multilayers of colloidal particles. *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 569–594 (1966).
50. Decher, G. & Hong, J. D. Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process .1. Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles on Charged Surfaces. *Makromol. Chemie-Macromolecular Symp.* **46**, 321–327 (1991).
51. Raposo, M., Oliveira Jr., O. N. & Dhanabalan, A. in *Handbook of Surfaces and Interfaces of materials* 63 (2001).
52. Raposo, M., Pontes, R. S., Mattoso, L. H. C. & Oliveira, O. N. Kinetics of Adsorption of Poly(o-methoxyaniline) Self-Assembled Films. *Macromolecules* **30**, 6095–6101 (1997).
53. de Souza, N. C. *et al.* Dynamic scale theory for characterizing surface morphology of layer-by-layer films of poly(o-methoxyaniline). *J. Nanosci. Nanotechnol.* **4**, 548–552 (2004).
54. Lvov, Y., Ariga, K., Onda, M., Ichinose, I. & Kunitake, T. A careful examination of the adsorption step in the alternate layer-by- layer assembly of linear polyanion and polycation. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **146**, 337–346 (1999).
55. Bertrand, P., Jonas, A., Laschewsky, A. & Legras, R. Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties. *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 319–348 (2000).

56. Decher, G. Layer-by-Layer Assembly (Putting Molecules to Work). *Multilayer Thin Film. Seq. Assem. Nanocomposite Mater. Second Ed.* **1**, 1–21 (2012).
57. Krogman, K. C., Zacharia, N. S., Schroeder, S. & Hammond, P. T. Automated process for improved uniformity and versatility of layer-by-layer deposition. *Langmuir* **23**, 3137–3141 (2007).
58. Schlenoff, J. B., Dubas, S. T. & Farhat, T. Sprayed polyelectrolyte multilayers. *Langmuir* **16**, 9968–9969 (2000).
59. Bruening, M. & Dotzauer, D. Polymer films: Just spray it. *Nat. Mater.* **8**, 449–450 (2009).
60. Maurya, D., Sardarinejad, A. & Alameh, K. Recent Developments in R.F. Magnetron Sputtered Thin Films for pH Sensing Applications—An Overview. *Coatings* **4**, 756–771 (2014).
61. Weckhuysen, B. M. CHAPTER 12 Ultraviolet-Visible Spectroscopy. 255–270 (2004).
62. Tobergte, D. R. & Curtis, S. *Handbook of Pharmaceutical Analysis. Journal of Chemical Information and Modeling* **53**, (2013).
63. Silverstein, R. M., Webster, F. X. & Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds. Spectrometric identification of organic compounds* (2006).
64. Binnig, G. & Quate, C. F. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
65. Jalili, N. & Laxminarayana, K. A review of atomic force microscopy imaging systems: Application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics* **14**, 907–945 (2004).
66. Meyer, E. Atomic Force Microscopy. *Prog. Surf. Sci.* **41**, 3–49 (1992).
67. Raposo, M., Ferreira, Q. & Ribeiro, P. a. A Guide for Atomic Force Microscopy Analysis of Soft- Condensed Matter. *Mod. Res. Educ. Top. Microsc.* 758–769 (2007).
68. Putman, C. A. J., Wetf, K. Van Der, Grooth, B. G. De, Hulst, N. F. Van & Greve, J. Tapping mode atomic force microscopy in liquid. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2454–2456 (1994).
69. Fowkes, F. ., McCarthy, D. . & Mostafa, M. . Contact angles and the equilibrium spreading pressures of liquids on hydrophobic solids. *J. Colloid Interface Sci.* **78**, 200–206 (1980).
70. Bikerman, J. J. Surface Roughness and Contact Angle. *J. Phys. Chem.* **54**, 653–658 (1949).
71. Bico, J., Thiele, U. & Quéré, D. Wetting of textured surfaces. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **206**, 41–46 (2002).
72. Kwok, D. Y. & Neumann, a. W. *Contact angle measurement and contact angle interpretation. Advances in Colloid and Interface Science* **81**, (1999).
73. Kidner, N. J. *et al.* Complex electrical (impedance/dielectric) properties of electroceramic thin films by impedance spectroscopy with interdigital electrodes. *Thin Solid Films* **515**, 4588–4595 (2007).

74. Chinaglia, D. L. & Gozzi, G. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **4504**, (2009).
75. Barsoukov, E. & Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications* (2005).
76. Ribeiro, P. A. Caracterização Dielétrica e Eletroóptica do Copolímero Acrílico Funcionalizado com o Cromóforo 4-[N-etil-N-(2-hidroxietil)]amino-2'-cloro-4'-nitro-azobenzeno. **229** (1999).
77. Paredes, J. I., Martí, a, Tasco, J. M. D. & Martí, a. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **24**, 10560–10564 (2008).
78. Osted, A., Kongsted, J. & Christiansen, O. Theoretical study of the electronic gas-phase spectrum of glycine, alanine, and related amines and carboxylic acids. *J. Phys. Chem. A* **109**, 1430–1440 (2005).
79. Gittleson, F. S., Kohn, D. J., Li, X. & Taylor, A. D. Improving the assembly speed, quality, and tunability of thin conductive multilayers. *ACS Nano* **6**, 3703–3711 (2012).
80. Lobo, R. F. M., Pereira-da-Silva, M. A., Raposo, M., Faria, R. M. & Oliveira Jr, O. N. The morphology of layer-by-layer films of polymer/polyelectrolyte studied by atomic force microscopy. *Nanotechnology* **14**, 101–108 (2003).
81. Lee, K.-C., Lin, S.-J., Lin, C.-H., Tsai, C.-S. & Lu, Y.-J. Size effect of Ag nanoparticles on surface plasmon resonance. *Surf. Coatings Technol.* **202**, 5339–5342 (2008).
82. Zheng, F., Lu, H., Guo, M. & Zhang, M. Effect of substrate pre-treatment on controllable synthesis of hexagonal WO<sub>3</sub> nanorod arrays and their electrochromic properties. *Crystengcomm* **15**, 5828–5837 (2013).
83. Yang, M., Yang, Y., Yang, H., Shen, G. & Yu, R. Layer-by-layer self-assembled multilayer films of carbon nanotubes and platinum nanoparticles with polyelectrolyte for the fabrication of biosensors. *Biomaterials* **27**, 246–255 (2006).
84. Lisco, F. *et al.* Pinhole free thin film CdS deposited by chemical bath using a substrate reactive plasma treatment. *J. Renew. Sustain. Energy* **6**, (2014).
85. Berman, D. & Krim, J. Impact of oxygen and argon plasma exposure on the roughness of gold film surfaces. *Thin Solid Films* **520**, 6201–6206 (2012).
86. Skorb, E. V., Shchukin, D. G., Mohwald, H. & Sviridov, D. V. Photocatalytically-active and photocontrollable coatings based on titania-loaded hybrid sol-gel films. *J. Mater. Chem.* **19**, 4931–4937 (2009).
87. Ribeiro, P. A. *et al.* Thermal stability of poly(o-methoxyaniline) layer-by-layer films investigated by neutron reflectivity and UV-VIS spectroscopy. *J Nanosci Nanotechnol* **6**, 1396–1404 (2006).
88. Farinha, P. D. A. Desenvolvimento de dispositivos de conversão e armazenamento de carga utilizando filmes finos de PAZO. (FCT-UNL, 2016).
89. Zimmermann, F., Voigts, M., Weil, C., Jakoby, R. & Wang, P. Investigation of barium strontium titanate thick films for tunable phase shifters. **21**, 2019–2023 (2001).
90. Ding, Y. H. *et al.* A green approach to the synthesis of reduced graphene oxide nanosheets under UV irradiation. *Nanotechnology* **22**, 215601 (2011).

91. Williams, G., Seger, B. & Kamat, P. V. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide. **2**, 1487–1491 (2008).

## Anexo I

### A: Ficha de segurança do GO

Nome do produto	Graphene oxide
Referência do Produto	763705
Classificação da substância ou mistura	Não é uma substância ou mistura perigosa de acordo com o Regulamento (CE) No. 1272/2008. Esta substância não é classificada como perigosa de acordo com a Directiva 67/548/CEE.
Protecção individual	Use equipamento de protecção ocular testado e aprovado de acordo com as normas governamentais adequadas; Manusear com luvas que satisfaçam as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivada dela; Utilização de roupas impermeáveis; Não necessita de protecção respiratória;
Controlo da exposição ambiental	Não são necessárias medidas de protecção ambiental especiais.

### B: Ficha de segurança do PAH

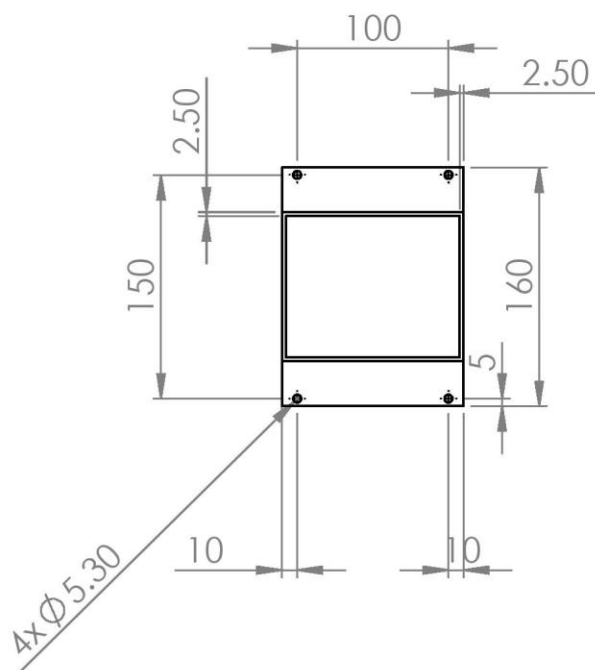
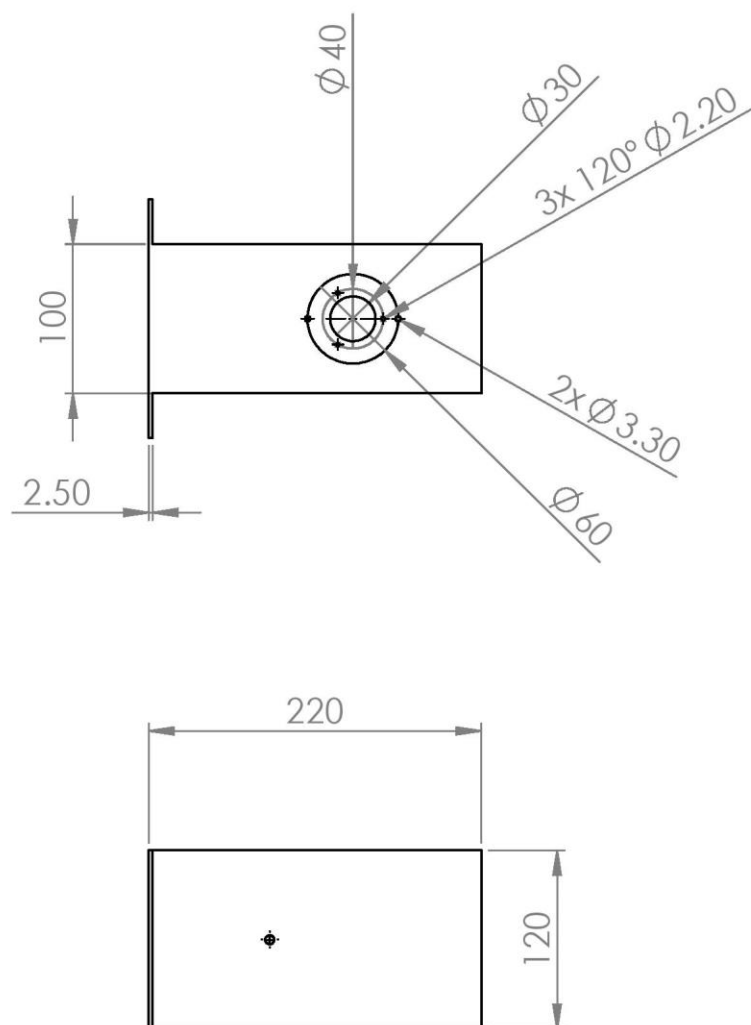
Nome do produto	Poli (Cloridrato de alilamina)
Referência do Produto	283223
Classificação da substância ou mistura	Classificação de acordo com el Regulamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]; Sensibilização da pele (Categoria 1) Toxicidade aguda, oral (Categoria 4)
Protecção individual	Necessário utilizar mascara de protecção e óculos de segurança testados e aprovados de acordo com as normas governamentais adequadas, tais como NIOSH (US) ou EN166 (EU); Manusear com luvas; Necessário utilizar fato para proteger o corpo dos produtos químicos.
Declaração de perigo	H302: Nocivo por ingestão. H317: Pode provocar uma reacção alérgica cutânea
Declaração de precaução	P280: Usar luvas de protecção.

### C: Ficha de segurança do PEI

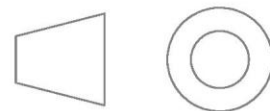
Nome do produto	Poly(ethyleneimine) solution
Referência do Produto	P3143
Classificação da substância ou mistura	Toxicidade aguda, oral (Categoria 4), H302 Toxicidade crónica para o ambiente aquático (Categoria 2), H411
Protecção individual	Necessário utilizar máscara de protecção e óculos de segurança testados e aprovados de acordo com as normas governamentais adequadas, tais como NIOSH (US) ou EN166 (EU); Manusear com luvas; Necessário utilizar fato para proteger o corpo dos produtos químicos.
Controlo da exposição ambiental	Prevenir dispersão ou derramamento ulterior se for mais seguro assim. Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos. A descarga no meio ambiente deve ser evitada



## Apêndice I



### FIRST ANGLE PROJECTION



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:  
DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS  
SURFACE FINISH:  
TOLERANCES:  
    LINEAR:  
    ANGULAR:

**FINISH:**

DEBUR AND  
BREAK SHARP  
EDGES

DO NOT SCALE DRAWING

Final

	NAME	SIGNATURE	DATE
DRAWN	PC		23/09/16
CHK'D			
APPV'D	SS		23/09/16
MFG			
Q.A			

MATERIAL: SS 316

TITLE:

## Caixa negra

DWG NO.

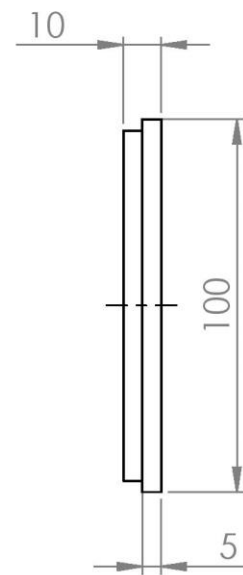
## Caixa negra

A4

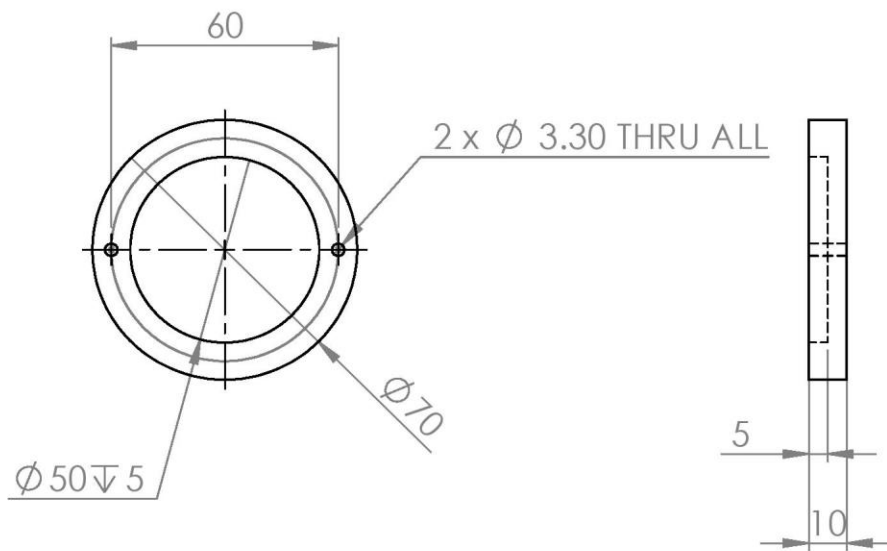
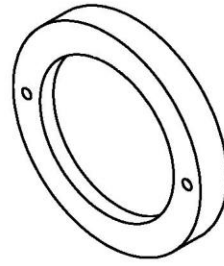
WEIGHT:

SCALE:1:5

SHEET 1 OF 1



SHEET 1 OF 1



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:				FINISH:		DEBUR AND BREAK SHARP EDGES		DO NOT SCALE DRAWING		Final	
NAME		SIGNATURE		DATE				TITLE:  <h1>Shutter</h1>			
DRAWN		PC		23/09/16							
CHK'D				24/09/16							
APPV'D		SS									
MFG											
Q.A						MATERIAL:		DWG NO.		A4	
						SS 316		Shutter			
						WEIGHT:		SCALE:1:2		SHEET 1 OF 1	